



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 196 48 313 A 1

(51) Int. Cl. 5:

C 07 F 5/02

C 07 F 19/00

C 08 F 2/46

C 08 F 4/52

C 09 B 69/08

C 09 K 15/32

C 09 D 4/00

C 09 D 5/48

C 09 D 11/10

C 09 D 201/02

A 81 K 8/00

G 03 F 7/00

// C07F 7/08,C09D 7/12,C09B 11/28,23/01,57/00,C09D 163/10,167/07,175/18,171/00,129/10,109/00,133/00

(30) Unionspriorität: (22) (33) (31)

24.11.95 CH 3342/95

(71) Anmelder:

Ciba-Geigy AG, Basel, CH

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(72) Erfinder:

Cunningham, Allan Francis, Marly, CH; Kunz, Martin,
79588 Efringen-Kirchen, DE; Kura, Hisatoshi,
Takarazuka, Hyogo, JP

(54) Borat-Coinitiatoren für die Photopolymerisation

(57) Verbindungen der Formel I oder I'



worin, R₁ und R₂ unabhängig voneinander z. B. für einen aromatischen Kohlenwasserstoff stehen, mit der Maßgabe, daß der aromatische Kohlenwasserstoffrest in mindestens einer o-Position substituiert ist, oder R₁ und R₂ z. B. unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, bedeuten; R_{2a} z. B. für einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoff steht; R₃ für C₁-C₂₀-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, oder einen aromatischen Kohlenwasserstoff steht; R₄ z. B. C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl bedeutet; E für R₁₄R₁₅R₁₆P oder R₆R_{8a}R₉N steht; R₇, R₈ und R_{8a} und R₉, R₁₀ und R₁₁ z. B. unabhängig voneinander für substituierte Phenyl stehen und G für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann, mit der Maßgabe, daß, wenn R₁, R₂ und R₃ 2,4,6-Trimethylphenyl bed. ut n, R₄ kein C₂-C₂₀-Alkyl der C₂-C₈-Alkenyl ist, sind als besonders reaktiv Photoinitiatoren zu verwenden.

DE 196 48 313 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingesetzten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04.97 702 022/480

35/33

DE 196 48 313 A 1

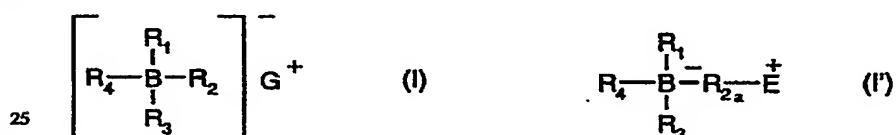
Beschreibung

Die Erfindung betrifft hochreaktive Borat-Photoinitiator Verbindungen, Zusammensetzungen enthaltend diese Verbindungen, sowie die Verwendung der Verbindungen.

5 Die Verwendung von Boraten als Photoinitiatoren in Kombination mit Coinitiatoren ist im Stand der Technik bekannt. So offenbaren beispielsweise die US Patente 4,772,530, 4,772,541 und 5,151,520 Triarylalkylboratanionen mit kationischen Farbstoffen, wie z. B. Cyaninen, Rhodaminen usw., als Gegenionen. Diese Verbindungen werden als Photoinitiatoren eingesetzt. Im US Patent 4,954,414 werden kationische Übergangsmetallkomplexe zusammen mit Triarylalkylboratanionen in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet. Bekannt
10 ist auch aus dem US Patent 5,055,372 die Verwendung von quarternären Ammoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammonium, Pyridinium, Cetylpyridinium usw., als kationische Gegenionen zum Triarylalkylborat. In dieser Publikation werden die Borate in Verbindung mit aromatischen Ketoninitiatorverbindungen als Coinitiatoren in photohärtbaren Materialen eingesetzt. In der EP-A-555 058 und JP-A Hei 5 255347 werden Borate, unter anderen auch Trimesitylbutylborat, als Coinitiatoren für (Oxo)sulfoniumkomplexe verwendet.

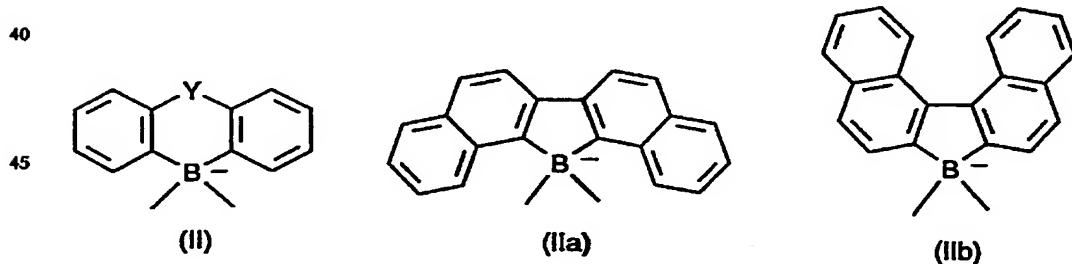
15 In der Technik besteht für den umfangreichen Anwendungsbereich von Photoinitiatoren ein Bedarf an stabilen reaktiven Verbindungen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Monoboratverbindungen, welche an mindestens zwei Arylresten in ortho-Position substituiert sind, diese Eigenschaften in hohem Masse besitzen. Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formeln I und I'



worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander für Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, stehen, wobei diese Reste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁-C₂₀-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C₂-C₂₀-Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q oder/und CN substituiert sind, mit der Maßgabe, daß der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste in mindestens einer *o*-Position substituiert sind, oder R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, bedeuten oder die Reste R₁ und R₂ Brücken bilden, wobei Strukturen der Formel II, IIa oder IIb



50 entstehen, wobei die aromatischen Ringe in den Formeln II, IIa oder IIb unsubstituiert sind oder mit C₁–C₂₀-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C₂–C₂₀-Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q oder/und R₁₂R₁₃B substituiert sind:

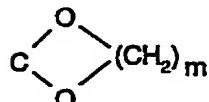
R₂₂ für Phenylen oder einen anderen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatome, steht, wobei diese Reste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁-C₂₀-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C₂-C₂₀-Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q, oder/und CN substituiert sind, oder R₂₂ Phenyl-C₁-C₆-Alkylen bedeutet;

60 R₃ für C₁—C₂₀-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatomen, steht, wobei der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₂₀-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C₂—C₂₀-Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B-Halogen, R₉R₁₀P(O)₄, oder/und CN substituiert sind;

R₄ Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, C₁–C₂₀-Alkyl, mit ein m oder mehreren Resten O, S(O)_n oder NR₅ unterbrochenes C₂–C₂₀-Alkyl, C₃–C₁₂-Cycloalkyl, C₂–C₈-Alkenyl, Phenyl-C₁–C₆-alkyl oder Naphthyl-C₁–C₃-alkyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl, andere aromatischer Kohlenwasserstoffrest, C₁–C₂₀-Alkyl, C₃–C₁₂-Cycloalkyl, C₂–C₈-Alkenyl, Phenyl-C₁–C₆-alkyl oder Naphthyl-C₁–C₃-alkyl unsubsti-

tuiert sind oder mit OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q, oder/und CN substituiert sind;
E für R₁₄R₁₅R₁₆P, R₆R_{6a}S oder R₈R_{8a}R₇N steht;
Y für (CH₂)_n, CH=CH, C(O), NR₅, O, S(O)_p oder

5



10

steht;

n 0, 1 oder 2 bedeutet;

m 2 oder 3 ist;

p 0, 1 oder 2 bedeutet;

15

q 0 oder 1 ist;

R₅ Wasserstoff, C₁—C₁₂-Alkyl, Phenyl-C₁—C₆-Alkyl oder Phenyl, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-Alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind; R₆ und R_{6a} unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

20

R₇, R₈ und R_{8a} unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy, R₆OC(O), CN oder/und Halogen substituiert sind, oder R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, welcher zusätzlich O- oder S-Atome enthalten kann;

25

R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

30

R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem B-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;

35

R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, C₂—C₁₂-Alkenyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, wobei die Reste C₁—C₁₂-Alkyl, C₂—C₁₂-Alkenyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl unsubstituiert oder mit R₆OC(O) oder CN substituiert sind, oder R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten; und

35

G für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann, mit der Maßgabe, daß, wenn R₁, R₂ und R₃ 2,4,6-Trimethylphenyl bedeuten, R₄ kein C₂—C₂₀-Alkyl oder C₂—C₈-Alkenyl ist.

40

Diese Verbindungen sind in Kombination mit Coinitiatoren sehr reaktive Initiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

Die Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß R₁ und R₂, sofern sie nicht für mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiertes C₁—C₂₀-Alkyl stehen, einen in ortho Stellung zu der Bindung zum Boratom substituierten Phenylring oder einen anderen in ortho Stellung zum Boratom sterisch gehinderten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellt. Unter Substitution in ortho Stellung wird hier allgemein eine Bindung in o-Position des Arylrings zum Borzentralatom, also z. B. auch ein annelierter Ring, verstanden. Gemäß dieser Definition sind damit auch einige mehrcyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Naphthyl, in o-Position zur Bindung zum Borzentralatom substituierte Ringe.

45

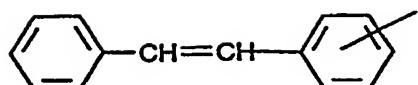
Aromatische Kohlenwasserstoffe, wie sie in den erfahrungsgemäßen Verbindungen enthalten sein können, können z. B. ein oder mehrere, insbesondere 1 oder 2, Heteroatome enthalten. Als Heteroatome kommen z. B. N, O, P oder S, bevorzugt N oder O, in Frage. Beispiele für aromatische Kohlenwasserstoffe sind: Phenyl, α- und β-Naphthyl, Stilbenyl, Biphenyl, o-, m-, p-Terphenyl, Triphenylphenyl, Binaphthyl, Anthracetyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Furan-2-yl oder Furan-3-yl, Thiophen-2-yl oder Thiophen-3-yl, Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl oder Pyridin-4-yl, Chinolyl oder Isochinolyl.

55

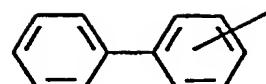
60

65

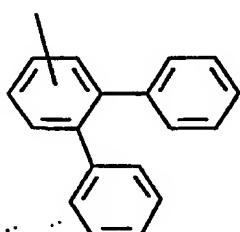
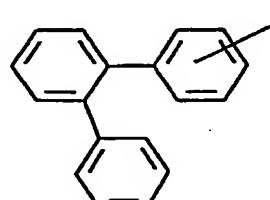
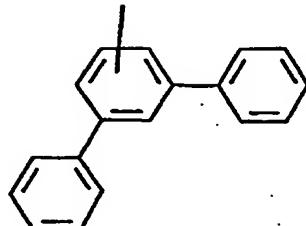
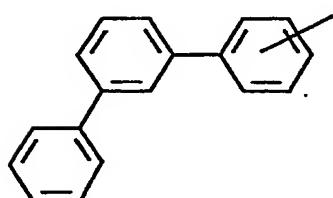
5 Stilbenyl ist



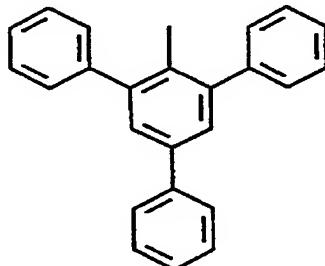
Biphenyl bedeutet



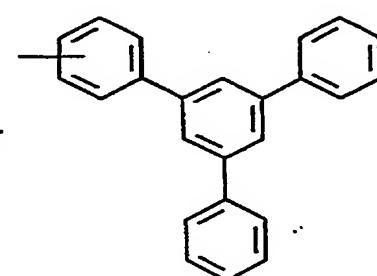
10 o-, m- oder p-Terphenyl sind



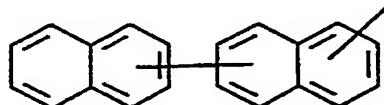
40 Triphenylphenyl bedeutet



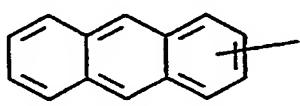
oder



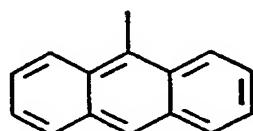
50 Binaphthyl ist



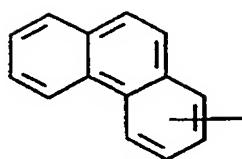
55 Anthracyl bedeutet



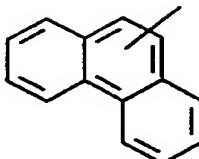
oder



Phenanthryl steht für

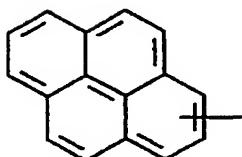


oder

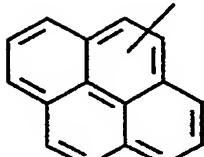


5

Pyrenyl bedeutet

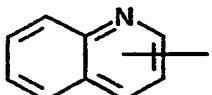


oder

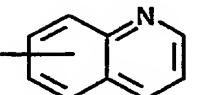


10

Chinolinyl bedeutet



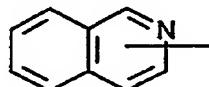
oder



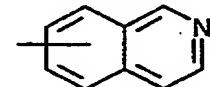
Isochinolinyl bedeutet

15

20



oder



25

Furanyl ist Furan-2-yl oder Furan-3-yl. Thiophenyl bedeutet Thiophen-2-yl oder Thiophen-3-yl. Pyridinyl steht für Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl oder Pyridin-4-yl.

30

Sind die Reste Phenyl, Stilbenyl, Biphenyl, o-, m- oder p-Terphenyl, Triphenylphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Ferrocenyl, Furanyl, Thiophenyl, Pyridinyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl substituiert, so sind sie ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach substituiert. Substituenten am Phenylring befinden sich vorzugsweise in 2-, in 2,6- oder in 2,4,6-Stellung des Phenylrings.

C_1-C_{20} -Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise $C_1-C_{12}-$, C_1-C_8- , C_1-C_6- oder C_1-C_4 -Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Icosyl. Beispielsweise ist $R_4 C_1-C_6$ -Alkyl, insbesondere C_1-C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl oder Butyl. Sind R_1, R_2, R_3 und R_4 mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl, so handelt es sich bei dem Alkylrest z. B. um $C_1-C_{12}-$, insbesondere um C_1-C_8- , vorzugsweise um C_1-C_4 -Alkyl. Besonders bevorzugt ist Methyl.

35

C_1-C_{12} -Alkyl und C_1-C_6 -Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z. B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome. $R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ und R_{13} sind z. B. C_1-C_8- , insbesondere C_1-C_6 , vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl oder Butyl. C_1-C_6 -Alkyl-Substituenten für Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl sind, insbesondere C_1-C_4 -Alkyl, z. B. Methyl oder Butyl.

45

C_2-C_{20} -Alkyl, das ein oder mehrmals durch $-O-$, $S(O)_p-$ oder $-NR_5-$ unterbrochen ist, ist beispielsweise $1-9$, z. B. $1-7$ oder 1 oder 2 mal durch $-O-$, $S(O)_p-$ oder $-NR_5-$ unterbrochen. Es ergeben sich z. B. Struktureinheiten wie $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, mit $y = 1-9$, $-(CH_2CH_2O)_yCH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2SCH_3$ oder $-CH_2-N(CH_3)_2$.

50

C_3-C_{12} -Cycloalkyl bedeutet z. B. Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl.

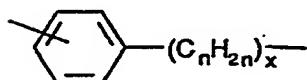
C_2-C_8 -Alkenyl-Reste können ein- oder mehrfach ungesättigt sein und sind beispielsweise Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 5-Hexenyl oder 7-Octenyl, insbesondere Allyl. R_4 als C_2-C_6 -Alkenyl ist z. B. C_2-C_6 , insbesondere C_2-C_4 -Alkenyl.

55

Phenyl- C_1-C_6 -alkyl bedeutet z. B. Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl oder α,α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl. Bevorzugt ist Phenyl- C_1-C_4 -alkyl, insbesondere Phenyl- C_1-C_2 -alkyl. Substituiertes Phenyl- C_1-C_6 -alkyl ist ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert.

Phenyl- C_1-C_6 -alkenyl hat zwei freie Bindungen, wovon eine am Phenylring, die andere im Alkenylrest ist:

60



65

mit $x = 1$ bis 6 .

Substituiertes Phenyl ist ein- bis fünffach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am

Phenylring substituiert.

Naphthyl-C₁—C₃-alkyl ist beispielsweise Naphthylmethyl, Naphthylethyl, Naphthylpropyl oder Naphthyl-1-methylethyl, insbesondere NaphthylmethyL Dabei kann sich die Alkyleinheit sowohl in 1- als auch in 2-Stellung des Naphthylringes befinden. Substituiertes Naphthyl-C₁—C₃-alkyl ist ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach an den aromatischen Ringen substituiert.

C₁—C₁₂-Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und bedeutet z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentylxyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyl-oxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

10 Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor, Fluor und Brom, vorzugsweise Chlor und Fluor.

Ist C₁—C_{2n}-Alkyl ein oder mehrmals mit Halogen substituiert, so sind z. B. 1 bis 3 oder 1 oder 2 Halogensubstituenten am Alkylrest.

Bilden R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der außerdem noch O- oder S-Atome enthalten kann, so handelt es sich dabei z. B. um gesättigte oder ungesättigte Ringe, beispielsweise um Aziridin, Pyrrol, Pyrrolidin, Oxazol, Thiazol, Pyridin, 1,3-Diazin, 1,2-Diazin, Piperidin oder Morphinol.

Als Gegenion G⁺ zum negativen Borat in der Formel I sind allgemein Reste geeignet, welche positive Ionen bilden können.

20 Dies sind beispielsweise Alkalimetalle, insbesondere Lithium oder Natrium, quaternäre Ammoniumverbindungen, Farbstoffkationen oder kationische Übergangsmetallkoordinationskomplex-Verbindungen. Bevorzugt sind Ammonium, Tetraalkylammonium oder Farbstoffkationen. Beispiele für Tetraalkylammonium sind insbesondere Tetramethylammonium oder Tetra-butylammonium, geeignet sind aber auch Trisalkylammoniumionen, z. B. Trimethylammonium. Geeignet sind Phosphonium- und Ammoniumgegenionen der Formeln $^+PR_wR_xR_yR_z$

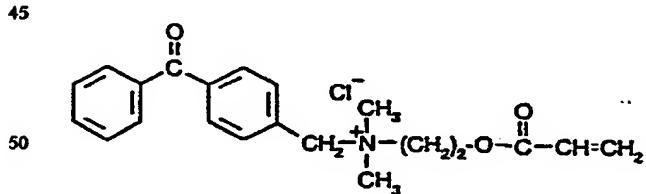
25 und $^+NR_wR_xR_yR_z$, wobei R_w, R_x, R_y, R_z unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Phenyl oder Arylalkyl bedeuten. Substituenten für diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-Phenyl- oder Arylalkyl-Reste sind z. B. Halogenid, Hydroxy, Heterocycloalkyl (z. B. Epoxy, Aziridyl, Oxetanyl, Furanyl, Pyrrolidinyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Tetrahydrofuranyl, usw.), Dialkylamino, Amino, Carboxy, Alkyl- und Arylcyclonyl und Aryloxy- und Alkoxy carbonyl. Der tetravaleente Stickstoff kann auch Mitglied eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes sein, wobei dieser Ring wiederum an andere Ringsysteme anneliert werden kann.

30 Diese Systeme können auch zusätzliche Heteroatome enthalten, wie z. B. S, N, O.
Der tetravaleente Stickstoff kann auch Mitglied eines polycyclischen Ringsystems sein, z. B. Azoniapropellan. Diese Systeme können auch weitere Heteroatome enthalten, wie z. B. S, N, O.

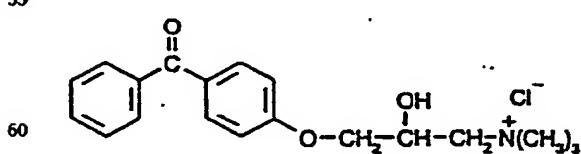
Ebenfalls geeignet sind Polyammonium- und Polyphosphoniumsalze, im besonderen die Bissalze, wobei die gleichen Substituenten wie oben für die "mono"-Verbindungen beschrieben sind, vorhanden sein werden können.

35 Die Ammonium- und Phosphoniumsalze können auch mit neutralen Farbstoffen (z. B. Thioxanthenen, Thioxanthonen, Coumarinen, Ketocoumarinen, usw.) substituiert werden. Solche Salze werden von der Reaktion von den mit reaktiven Gruppen (z. B. Epoxy, Amino, Hydroxy, usw.) substituierten Ammonium- und Phosphoniumsalze mit geeigneten Derivaten von neutralen Farbstoffen erhalten. Entsprechende Beispiele sind in der EP-A 224967 beschrieben (Quantacure QTX).

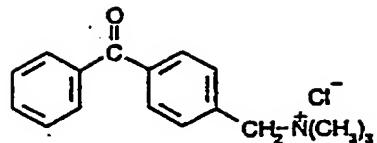
40 Ebenso können Ammonium- und Phosphoniumsalze auch mit farblosen Elektronenakzeptoren (z. B. Benzophenonen) substituiert werden: Beispiele dafür sind Quantacure ABQ



Quantacure BPQ



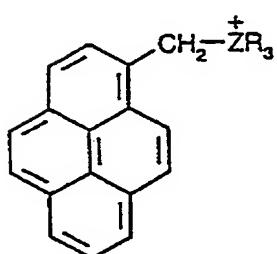
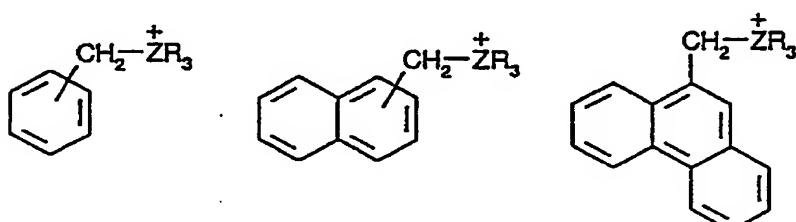
und Quantacure BTC



der Firma International Bio-Synthetics.

Weitere interessante quarternäre Ammoniumverbindungen sind z. B. Trimethylcetylammmonium oder Cetylpyridinium.

Als positive Gegenionen G^+ in der Verbindung der Formel I sind z. B. auch folgende Ionen einzusetzen:



worin Z für P, N oder S steht und R einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet. Ebenfalls geeignet sind Verbindungen wie z. B.



(beschrieben von Yagci et al. in J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 und Polymer 1993, 34(6), 1130). oder wie z. B.



mit R' = unsubstituiertes oder substituiertes Benzyl oder Phenacyl (beschrieben in JP-A Hei 7 70221). Bei diesen Verbindungen können die aromatischen Ringe im Pyridinium auch substituiert sein.

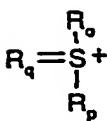
Unter dem Begriff Tetra(C_1-C_4 -alkyl)ammonium sind Verbindungen der folgenden Formel zu verstehen: $N(C_1-C_4\text{-Alkyl})_4^+$, wobei C_1-C_4 -Alkyl die oben angegeben Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome haben kann. Beispiele für entsprechende Ammoniumverbindungen sind Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium oder Tetrabutylammonium, insbesondere Tetramethylammonium und Tetrabutylammonium. Benzyl-tri(C_1-C_4 -alkyl)ammonium bedeutet $C_6H_5-CH_2-N(C_1-C_4\text{-Alkyl})_3^+$, wobei C_1-C_4 -Alkyl die oben angegeben Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome haben kann.

Beispiele für solche Reste sind Benzyltrimethylammonium, Benzyltriethylammonium, Benzyltripropylammonium und Benzyltributylammonium, insbesondere Benzyltrimethylammonium und Benzyltributylammonium.

Als positive Gegenionen G^+ zum Borat sind auch weitere Oniumionen, wie z. B. Iodonium- oder Sulfoniumionen einsetzbar.

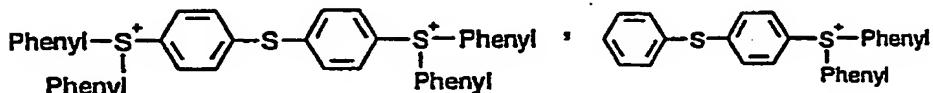
Beispiele für solch Gegenionen zum Borat sind Reste der Formel

65

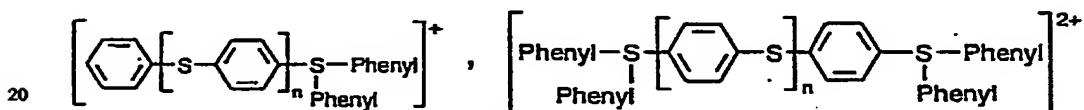


wie sie z. B. in der EP-A 555058 und der EP-A 690074 beschrieben sind. Außerdem interessant als Gegenionen sind

10

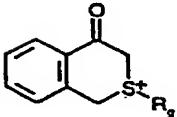


15



Weiterhin geeignete Gegenionen für die erfindungsgemäßen Borate sind Kationen der Formel

25

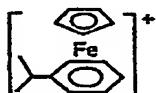


worin R_g für einen Alkylrest, insbesondere Ethyl, oder Benzyl steht und der aromatische Ring weitere Substituenten tragen kann.

Weitere geeignete Gegenionen sind Haloniumiumionen, insbesondere Diaryliodoniumionen, wie z. B. in der EP-A 334056 und der EP-A 562897 beschrieben.

Geeignet sind aber auch Kationen von Ferroceniumsalzen, wie z. B. in der EP-A 94915 und der EP-A 109851 beschrieben, beispielsweise

40



45 Weitere geeignete "Onium"-Kationen, wie Ammonium, Phosphonium, Sulfonium, Iodonium, Selonium, Arsonium, Tellonium, Bismuthonium sind z. B. in der japanischen Patentanmeldung Hei 6 266102 beschrieben.

Beispiele für kationische Übergangsmetallkomplex-Verbindungen, welche als Gegenion geeignet sind, sind im US Patent 4,954,414 beschrieben. Besonders interessant sind Bis(2,2'-bipyridin)(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-ruthenium, Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-ruthenium, Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-eisen, Tris(2,2',2"-terpyridin)-ruthenium, Tris(2,2'-bipyridin)-ruthenium und Bis(2,2'-bipyridin)(5-chloro-1,10-phenanthrolin)-ruthenium.

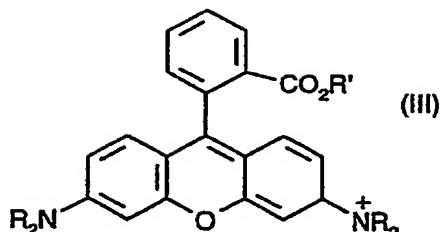
Als Gegenion geeignete Farbstoffe sind solche ohne Säuregruppen, beispielsweise Kationen von Triarylmethanen, z. B. Malachit Grün, Indolinen, Thiazinen, z. B. Methylen Blau, Xanthonen, Thioxanthonen, Oxazinen, Acridinen, Cyaninen, Rhodaminen, Phenazinen, z. B. Safranin, bevorzugt Cyaninen, Safranin und Thioxanthonen.

Wenn die Verbindungen der Formel I als Gegenion keinen Farbstoff enthalten und gleichzeitig das entsprechende Borat nicht ausreichend absorptionsfähig ist, so ist es zweckmäßig für den Photopolymerisationsprozeß mindestens einen Coinitiator bzw. eine Elektronenakzeptorverbindung zuzugeben. Der Begriff Coinitiator steht in dieser Anmeldung für Sensibilisatoren und Elektronenakzeptorverbindungen, wie z. B. Thioxanthone, Reaktionsbeschleuniger, wie z. B. Amine, Thiole usw. oder Farbstoffe. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Farbstoffe. Geeignete Farbstoffe, welche als Coinitiatoren zugesetzt werden können, sind z. B. im US Patent 5,151,520 beschrieben. Es sind beispielsweise Triarylthane, z. B. Malachit Grün, Indoline, Thiazine, z. B. Methylen Blau, Xanthone, Thioxanthone, Oxazine, Acridine oder Phenazine, z. B. Safranin.

Als Coinitiator können auch die oben beschriebenen Übergangsmetallkomplexe-V-bindungen oder Oniumionenverbindungen verwendet werden.

Es können kationische, neutrale oder anionische Farbstoffe als Coinitiatoren für die erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden.

Besonders geeignete kationisch Farbstoffe sind Malachit Grün, Methyl n Blau, Safranin O, Rhodamine der Formel III



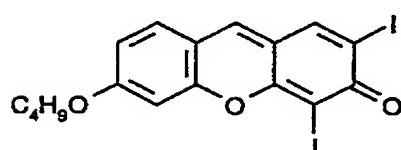
5

10

worin R und R' für Alkyl- oder Arylreste stehen, z. B. Rhodamin B, Rhodamin 6G oder Violamin R, außerdem Sulforhodamin B oder Sulforhodamin G.

Andere geeignete Farbstoffe sind Fluorone, wie sie z. B. von Neckers et al. in J. Polym. Sci., Part A, Poly. Chem., 1995, 33, 1691 – 1703 beschrieben sind. Besonders interessant ist

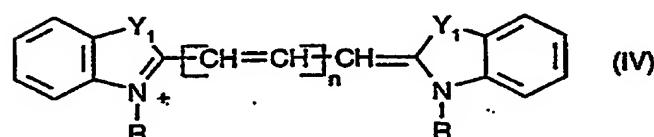
15



20

Beispiele für weitere geeignete Farbstoffe sind Cyanine der Formel IV

25

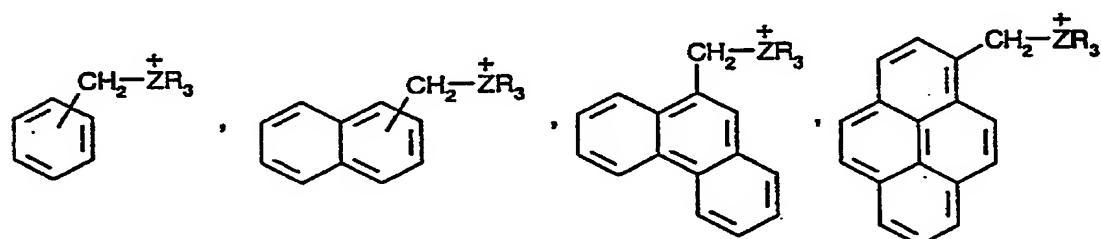


30

worin R = Alkyl; n = 0, 1, 2, 3 oder 4 und Y₁ = CH=CH, N-CH₃, C(CH₃)₂, O, S oder Se bedeutet. Bevorzugt sind Cyanine, worin Y₁ in Formel IV C(CH₃)₂ oder S ist.

Außerdem sind folgende Farbstoffverbindungen als Coinitiatoren geeignet:

35



40

45

worin
Z für P, N oder S steht und R einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet. Bevorzugt sind Verbindungen der obigen Formeln, worin ZR₃ für N(CH₃)₃, N(C₂H₅)₃ oder P(C₆H₅)₃ steht.

50

Ebenfalls geeignet sind Verbindungen wie z. B.



55

wie sie z. B. von Yagci et al. in J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 und Polymer 1993, 34(6), 1130 beschrieben sind. Oder Verbindungen wie z. B.

60



65

mit R' = unsubstituiertes oder substituiertes Benzyl oder Phenacyl (beschrieben in JP-A Hei 770221). Bei di sen

Verbindungen können die aromatischen Ringe im Pyridinium auch substituiert sein.

Andere geeignete Farbstoffe sind beispielsweise dem US Patent 4,902,604 zu entnehmen. Es handelt sich um Azulen-Farbstoffe. Insbesondere interessant als Coinitiatoren für die erfundungsgemäßen Verbindungen sind die in den Spalten 10 und 11 dieses Patentes in der Tabelle angegebenen Verbindungen 1 – 18.

5 Weitere geeignete Farbstoffe sind z. B. Merocyanin-Farbstoffe, wie sie im US Patent 4,950,581 von Spalte 6, Zeile 20 bis Spalte 9, Zeile 57 beschrieben sind.

Als Coinitiatoren für die erfundungsgemäßen Verbindungen bzw. Photoinitiatoren können auch Coumarin-Verbindungen verwendet werden. Beispiele dafür sind im US Patent 4,950,581 in den Spalten 11, Zeile 20 bis Spalte 12, Zeile 42 angegeben.

10 Andere geeignete Coinitiatoren sind Xanthone oder Thioxanthone wie sie z. B. im US Patent 4,950,581, Spalte 12, Zeile 44 bis Spalte 13, Zeile 15 beschrieben sind.

Es können als Coinitiatoren beispielsweise auch anionische Farbstoff-Verbindungen eingesetzt werden. So sind z. B. auch Rose Bengal, Eosin oder Fluorescein als Coinitiatoren geeignet. Weitere geeignete Farbstoffe, wie z. B. aus der Triarylmethan- oder Azoklasse, sind z. B. im US Patent 5,143,818 beschrieben.

15 Andere geeignete Elektronenakzeptorverbindungen sind weiter unten angegeben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Phenyl, welches in mindestens einer o-Position mit C₁–C₆-Alkyl, OR₆, R₇R₈N, R₉R₁₀R₁₁Si oder/und Halogen substituiert ist, bedeuten, oder R₁ und R₂ o-Terphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C₁–C₆-Alkyl, OR₆, R₇R₈N, R₉R₁₀R₁₁Si oder/und Halogen substituiert sind.

20 Weitere interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R₃ Phenyl, o-, m- oder p-Terphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C₁–C₆-Alkyl, OR₆, R₇R₈N, R₉R₁₀R₁₁Si oder/und Halogen substituiert sind.

25 Hervorzuheben sind Verbindungen der Formel I, worin R₄ Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, C₁–C₁₂-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O oder NR₅ unterbrochenes C₂–C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Cyclohexyl, C₂–C₆-Alkenyl, Benzyl oder Phenylethyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit OR₆, R₇R₈N, R₉R₁₀R₁₁Si oder/und Halogen substituiert sind.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁–C₂₀-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, bedeuten.

30 Interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R₄ C₁–C₂₀-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, bedeutet.

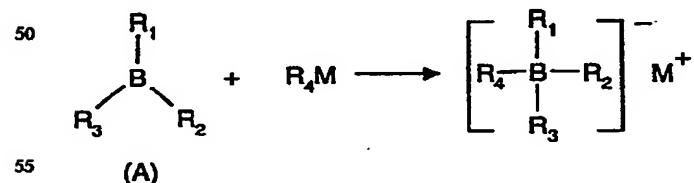
Außerdem bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I, worin R₁ und R₂ gleich sind.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R₁, R₂ und R₃ gleich sind.

35 Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die, worin G ein Alkalimetall, ein quarternärer Ammoniumrest, ein Farbstoff-Kation, ein Übergangsmetallkomplex-Kation, ein Sulfonium-, Sulfoxonium-, Phosphonium- oder Iodoniumsalz oder ein UV-Absorber, welcher eine kationische Gruppe enthält, oder ein Rest MgX oder CaX, worin X für C₁–C₈-Alkoxy oder Halogen steht, ist.

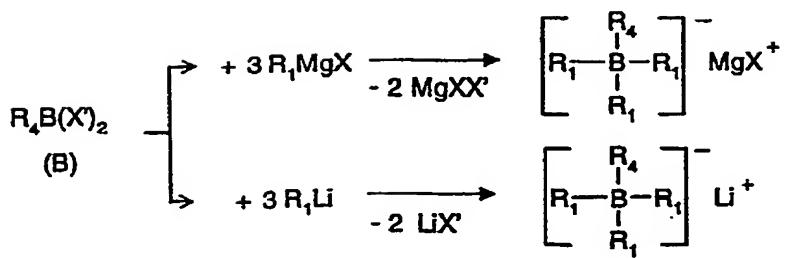
40 Interessant sind außerdem Verbindungen der Formel I oder I', worin R₁ und R₂ C₁–C₄-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist oder Phenyl, welches 1- bis 5-fach mit C₁–C₄-Alkyl, OR₆ und/oder Halogen substituiert ist, bedeuten; R₂₂ für Phenyle steht; R₃ C₁–C₄-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, unsubstituiertes Phenyl oder 1- bis 5-fach mit C₁–C₄-Alkyl, OR₆, R₇R₈N und/oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet; R₄ unsubstituiertes oder mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiertes C₁–C₄-Alkyl oder unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes Phenyl bedeutet; m 2 oder 3 ist; E R₈R_{8a}R₇N bedeutet; R₆ C₁–C₄-Alkyl ist; R₇, R₈ und R_{8a} unabhängig voneinander C₁–C₄-Alkyl oder Benzyl bedeuten; R₉, R₁₀ und R₁₁ C₁–C₄-Alkyl darstellen und G für Tetra(C₁–C₄-alkyl)ammonium oder Benzyl-tri(C₁–C₄-alkyl)ammonium steht.

45 Die Verbindungen der Formel I können z. B. durch Umsetzung von Triorganylboranen (A) mit metallorganischen Reagenzien, wie z. B. Alkyllithiumverbindungen oder Grignard-Reagenzien, erhalten werden:



M ist z. B. ein Alkalimetall, wie Li oder Na, oder MgX, wobei X für ein Halogenatom, insbesondere Br, steht.

60 Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist beispielsweise die Reaktion von Alkyldihalogenboranen bzw. Alkyloxy- oder Aryloxydihalogenboranen (B) mit metallorganischen Verbindungen wie z. B. Grignardreagenzien oder Lithiumorganylverbindungen:



5

10

X steht für Halogen, insbesondere Br, X' bedeutet Halogen, Alkoxy oder Aryloxy. Die Bedeutungen der anderen Reste sind wie oben angegeben.

Für den Fall, daß G in der oben angegeben Formel I für einen anderen positiven Rest als Lithium oder Magnesium steht, können diese Verbindungen z. B. durch Kationenaustauschreaktionen erhalten werden.

Die Verbindungen der Formel I' werden beispielsweise erhalten, indem mit der Gruppe E, wie oben definiert, substituierte Triorganylborane nach einer der vorgehend dargestellten Methoden zum Borat umgesetzt werden.

Die Reaktionsbedingungen beim Arbeiten mit metallorganischen Reagentien sind dem Fachmann im allgemeinen geläufig. So erfolgt die Umsetzung zweckmäßigerweise in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Ether oder aliphatischen Kohlenwasserstoff, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Hexan.

Als metallorganische Reagenzien zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polyborate kommen beispielsweise die Lithiumverbindungen der entsprechenden aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffreste in Frage. Die Herstellung von Grignard Reagentien ist dem Fachmann geläufig und in Lehrbüchern und sonstigen Publikationen vielfältig beschrieben.

Die Reaktion mit dem metallorganischen Reagenz wird zweckmäßigerweise unter Luftausschluß in einer Inertgasatmosphäre, z. B. unter Stickstoff, durchgeführt. Die Reaktion wird in der Regel unter Kühlung auf 0°C oder darunter und anschließendem Erwärmen bis auf Raumtemperatur ausgeführt.

Es ist zweckmäßig die Reaktionsmischung zu rühren. Die Isolierung und Reinigung der Produkte erfolgt ebenfalls nach dem Fachmann allgemein bekannten Methoden, wie z. B. Chromatographie, Umkristallisation usw.

Enthalten die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I als Kation einen Farbstoff-Rest, so werden diese Verbindungen durch Kationenaustausch-Reaktion eines entsprechenden Borat-Salzes mit einem Farbstoff hergestellt. Die zum Austausch geeigneten Boratsalze sind z. B. die Lithium-, Magnesium-, Natrium-, Ammonium- oder Tetraalkylammoniumsalze.

Enthalten die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I als Kation einen Übergangsmetallkomplex, so werden diese Verbindungen analog zur im US Patent 4,954,414, Spalte 7, Abschnitt 2 beschriebenen Methode hergestellt.

Herstellung von Triorganylboranen (A): Die Herstellung einiger Alkyl-diarylborane ist z. B. von A. Pelter et al. in Tetrahedron 1993, 49, 2965 beschrieben. Die Synthese einiger Triarylboration ist von Doty et al. im J. Organomet. Chem. 1972, 38, 229, von Brown et al. im J. Organomet. Chem. 1981, 209, 1, Brown et al. im J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 2302, sowie von Wittig et al. in Chem. Ber. 1955, 88, 962 veröffentlicht worden.

Herstellung von Aryldihalogenboranen (B): Der Zugang zu einigen Alkyldihalogenboranen (B) ist z. B. von Brown et al. in JACS 1977, 99, 7097 dargestellt worden. Auch Mikailov et al. in Zh. Obshch. Khim. 1959, 29, 3405, sowie Tuchagues et al. in Bull. Chim. Soc. France, 1967, 11, 4160 beschreiben die Herstellung solcher Verbindungen. Die Herstellung von Phenyldifluorboran ist von Nahm et al. im J. Organomet. Chem. 1972, 35, 9 dargestellt worden.

Tris(trimethylsilylmethyl)borane können z. B. nach der von Seyferth et al. im J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, 1844 beschriebenen Methode hergestellt werden.

Die als Edukte für die erfundungsgemäßen Verbindungen benötigten Borane können beispielsweise entsprechend einer der vorstehend genannten veröffentlichten Methoden erhalten werden.

Erfundungsgemäß können die Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden.

Dies kann in Kombination mit einem oder mehreren Coinitiatoren bzw. Elektronenakzeptoren geschehen.

Diese Verwendung kann auch in Kombination mit einem anderen Photoinitiator und/oder anderen Additiven erfolgen.

Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend

- (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
- (b) mindestens eine Verbindung der Formel Ia oder Ia'

35

40

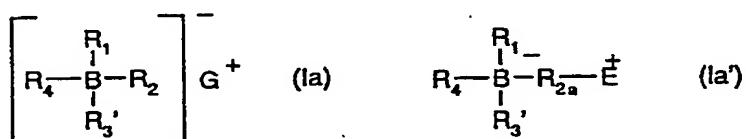
45

50

55

60

65



worin

R₁, R₂, R_{2a}, R₄, E und G wie oben definiert sind und

R_{3'} für mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiertes C₁—C₂₀-Alkyl, C₁—C₄-Alkyl, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, steht, wobei der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen

5 Kohlenwasserstoffreste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₂₀-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C₂—C₂₀-Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q oder/und CN substituiert sind, wobei die Zusammensetzung neben der Komponenten (a) und (b) noch andere Photoinitiatoren und/oder andere Additive enthalten kann.

10 Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylecrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Silicon-acrylate.

15 Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acryl-amide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethyleneglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythritriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat,

20 Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure

25 und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymeren aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

30 Besonders geeignet sind z. B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymeren hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymeren, Polyisopren und Isopren-Copolymeren, Polymere und Copolymeren mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymeren.

35 Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymeren, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z. B. Polyvinylalkohol und Copolymeren davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymeren davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

40 45 Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β-hydroxyethyl)amin, Trimethylethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

50 55 Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z. B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylethantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylethantri-

55 methacrylat, Tetramethyleneglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythritriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipenta-

erythritriacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritoctaacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat,

60 Dipentaerythrittetraacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentitaconat, Dipentaerythrithexitaconat, Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbitriacrylat, Sorbittetraacrylat, Pentaerythrit-

65 modifiziert-triacrylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacylat, 1,4-Cyclohexandiacylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatisch n, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyamin n mit b vorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Amino-

gruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylenediamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylenediamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylenediamin, Dodecylenediamin, 1,4-Diamino-

cyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan.

Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylenbis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[$(\beta$ -Hydrxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z. B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z. B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von langerketigen mit z. B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Düsocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polysopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z. B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z. B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmäßig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z. B. 5–95, vorzugsweise 10–90 und besonders 40–90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsbereich und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wäßrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z. B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000–2000000, bevorzugt 10000–1000000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z. B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly-(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetabutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethyleneadipamid), Polyester wie Poly(ethyl-englischkoterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z. B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z. B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z. B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Erfindungsgemäß sind auch Zusammensetzungen, worin zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens ein Coinitiatoren bzw. Elektronenakzeptor (c), wie z. B. ein neutraler, kationischer oder anionischer Farbstoff oder ein UV-Absorber, enthalten ist.

Geeignete Farbstoffe (c) sind oben beschrieben. Geeignet sind auch z. B. Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Pyronin- oder Porphyrin-Farbstoffe.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen mit Cyaninderivaten als Farbstoff.

Insbesondere bevorzugt sind Cyanine der Formel IV, worin n = 1–4, Y = C(CH₃)₂ oder S und R = C₁–C₁₀-Alkyl ist.

Als Coinitiatoren bzw. Elektronenakzeptoren (c) geeignete UV-Absorber sind z. B. Thioxanthonderivate, Coumarine, Benzophenon, Benzophenonderivate oder Hexaarylbisimidazolderivate.

Geeignete Hexaarylbisimidazolderivate sind z. B. in den US Patenten 3,784,557, 4,252,887, 4,311,783, 4,459,349, 4,410,621 und 4,622,286 beschrieben. Insbesondere interessant sind 2-o-chlorophenyl-substituierte Derivate wie z. B. 2,2'-bis(o-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,1'-bisimidazol. Andere in diesem Zusammenhang geeignete UV-Absorber sind z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Anthracen oder Pyren, sowie die in der EP-A-137 452, der DE-A-27 18 254 und der DE-A-22 43 621 beschriebenen Triazine. Weitere geeignete Triazine sind dem US Patent 4,950,581 Spalte 14, Zeile 60 bis Spalte 18, Zeile 44 zu entnehmen. Insbesondere interessant sind Trihalogenmethyltriazine, wie z. B. 2,4-Bis(trichloromethyl)-6-(4-styrylphenyl)-s-triazin.

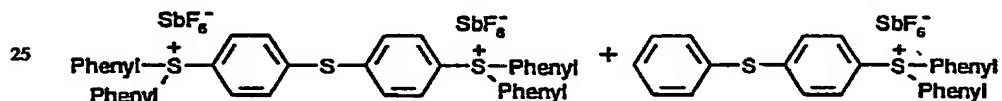
Weitere geeignete Coinitiatoren bzw. Elektronenakzeptoren (c) sind Benzopteridinedione (beschrieben in JP Hei 02 113002), substituierte Benzophenone (z. B. Michler's Keton, Quantacure ABQ, Quantacure BPQ und Quantacure BTC der Firma International Biosynthetics), Trichlormethyltriazin (beschrieben in JP Hei 01 033548), Metallkomplexe (beschrieben in JP Hei 04 261405), Porphyrine (beschrieben in JP Hei 06 202548 und JP Hei 06 195014), Coumarine und Ketocoumarine (beschrieben in US 4,950,581 und JP Hei 06 175557), p-Aminophenyl-Verbindungen (beschrieben in EP-A 475153), Xanthene (beschrieben in JP Hei 06 175566) oder Pyrilium-, Thiopyrilium- und S-ljenopyrilium Farbstoffe (beschrieben in JP Hei 06 175563).

Als Coinitiatoren bzw. Elektronenakzeptoren geeignet sind auch leicht reduzierbare Verbindungen. Unter leicht reduzierbarer Verbindung sind in diesem Zusammenhang auch Verbindungen wie sie im US Patent 4,950,

581 beschrieben sind zu verstehen, beispielsweise auch Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze, organische Peroxide, Verbindungen mit Kohlenstoff-Halogenid Bindungen (Trichlormethyltriazine), heterocyclische Schwefelverbindungen und andere Photoinitiatoren (α -Aminoketone). Andere Additive sind z. B. Heterocyclen wie sie in den Patenten und Patentanmeldungen US 5,168,032, JP 02 244050, JP 02 054268, JP 01 017048 und DE 3 83 308 beschrieben sind.

5 Weitere Additive sind z. B. aromatische Imine, beschrieben in US 5,079,126, und aromatische Diazoverbindungen beschrieben in US Patent 5,200,292 (z. B. Iminochinondiazide), Thiole, beschrieben in US 4,937,159 und Thiole und N,N-Dialkylaniline, beschrieben in US 4,874,685. Es können auch mehrere der aufgeführten Coinitiatoren bzw. Elektronenakzeptoren und Additive kombiniert eingesetzt werden.

10 Wie schon erwähnt, ist die Kombination der erfundungsgemäßen Boratverbindungen mit Coinitiatoren, auch mit solchen, welche Sensibilisatorwirkung (d. h. Energieübertragungswirkung) haben, vorteilhaft. Dabei sind auch insbesondere Kombinationen mit mehreren verschiedenen Sensibilisatoren, wie z. B. Mischungen der erfundungsgemäßen Boratverbindungen mit "Onium"-Salzen und Thioxanthonen oder Coumarinen oder Farbstoffen, sehr effektiv. Bevorzugte "Onium"-Salze in diesen Mischungen sind Diphenyliodonium-hexafluorophosphat, (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluorophosphat oder entsprechende andere Anionen dieser Verbindungen, wie z. B. die Halogenide; aber auch Sulfoniumsalze, wie z. B. Triarylsulfoniumsalze (Cyracure® UVI 6990, Cyracurea UVI-6974 von Union Carbide; Degacurn® KI 85 von Degussa oder SP-150 und SP-170 von Asahi Denka). Bevorzugt ist beispielsweise eine Mischung der erfundungsgemäßen Boratverbindungen mit Diphenyliodonium-hexafluorophosphat und Isopropylthioxanthon, eine Mischung der erfundungsgemäßen Boratverbindungen mit (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluorophosphat und Isopropylthioxanthon, sowie eine Mischung der erfundungsgemäßen Boratverbindungen mit



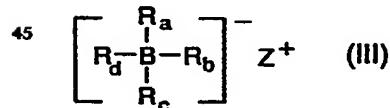
(=Cyracure® UVI-6974) und Isopropylthioxanthon.

30 Besonders vorteilhaft ist es jedoch auch, den oben erwähnten Mischungen noch einen weiteren Photoinitiator von α -Aminoketon-Typ zuzusetzen. So sind beispielsweise Mischungen aus den erfundungsgemäßen Boraten mit "Onium"-Salzen und Thioxanthonen oder Farbstoffen und α -Aminoketonen sehr effektiv. Ein bevorzugtes Beispiel ist die Mischung der erfundungsgemäßen Boratverbindungen mit Diphenyliodonium-hexafluorophosphat oder (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluorophosphat, Isopropylthioxanthon und (4-Methylthiobenzoyl)-methyl-1-morpholino-ethan.

35 Erfundungsgemäß ist auch eine Zusammensetzung, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens einen neutralen, anionischen oder kationischen Farbstoff oder ein Thioxanthon und eine Oniumverbindung.

40 Außerdem erfundungsgemäß ist eine solche Zusammensetzung, enthaltend zusätzlich einen radikalischen Photoinitiator, insbesondere eine α -Aminoketonverbindung.

45 Weiterhin erfundungsgemäß ist eine Zusammensetzung, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens eine Verbindung der Formel III



50 worin R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander für C_1-C_{12} -Alkyl, Trimethylsilylmethyl, Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, C_1-C_6 -Alkylphenyl, Allyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, C_2-C_8 -Alkynyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl oder gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Reste stehen, wobei die Reste Phenyl, anderer aromatischer Kohlenwasserstoff, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl, gesättigter oder ungesättigter heterocyclische Rest unsubstituiert oder oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q oder/und CN substituiert sind, p 0, 1 oder 2 bedeutet; q 0 oder 1 ist;

55 R₅ Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

60 R₆ C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

65 R₇ und R₈ unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, R₆OC(O), CN oder/und Halogen substituiert sind, oder R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, welcher zusätzlich O- oder S-Atome enthalten kann;

70 R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig von inander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl

bedeuten, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem B-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden; und

Z für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann, insbesondere Alkalimetalle, Ammonium oder Tetraalkylammonium.

Die Bedeutungen der Reste C₁—C₁₂-Alkyl, Trimethylsilylmethyl, Phenyl, anderer aromatischer Kohlenwasserstoff, C₁—C₆-Alkylphenyl, Allyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl, C₂—C₈-Alkenyl, C₂—C₈-Alkinyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, gesättigter oder ungesättigter heterozyclyischer Rest, Rest, welcher positive Ionen bilden kann, Alkalimetall, Ammonium oder Tetraalkylammonium sind wie oben angegeben. Ebenso die Bedeutungen für die Reste R₉—R₁₃ sind bereits weiter oben ausdefiniert.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Borat der Formel I oder I' und mindestens einen Farbstoff, der während oder nach der Bestrahlung seine Farbe verändert oder verliert, wobei dieser Farbstoff auch als Kation Bestandteil der Verbindung der Formel I oder I' sein kann. Beispiele für solche Farbstoffe sind Cyanin- oder Pyridiniumfarbstoffe.

Die photopolymerisierbaren Gemische können außer dem Photoinitiator verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z. B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β-Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z. B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z. B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octat, Phosphorverbindungen, wie z. B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z. B. N-Diethyl-hydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluß des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z. B. solche vom Hydroxyphenylbenztriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotrizol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydrxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umestruktionsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethenglycol 300; [R—CH₂CH₂—COO(CH₂)₃]_n mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl. 35
2. 2-Hydronxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzylxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat. 40
3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester. 45
4. Acrylate, wie z. B. α-Cyan-β,β-diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isoocystylester, α-Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α-Cyano-β-methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α-Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β-Carbomethoxy-β-cyanovinyl)-2-methyl-indolin. 50
5. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybicyclomalonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitritriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiy)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-bu-

tylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chl r-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2-ethyl-5,4-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten OXANILIDEN.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Triis(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-cyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-2-hydroxy-3-butylox-ropyloxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaethyrtithidiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaethyrtithidiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphen ylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z. B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoesäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstoffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP-A-339 841 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide, Phosphonioumsalze, Phosphinoxide oder Phosphine, wie z. B. in der EP-A-438 123, der GB 2 180358 und der JP-A Hei 6 268309 beschrieben.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von weiteren Photosensibilatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z. B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate sowie 3-(Aroylmethylen)thiazoline, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z. B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z. B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z. B. t-Butylhydroperoxid, wie z. B. in der EP-A 245639 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze sind — je nach Verwendungszweck — optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlaufshilfsmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro-Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z. B. im US-A-5013768 beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (a) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung.

Solche strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z. B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wässrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiierbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z. B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10 000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage. Es wird beispielsweise polymerisierbare C—C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C—C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltig Umsetzungsprodukt aus einem mindestens zwei Ep-

oxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP-A-12339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen außerdem die in der EP-A-33896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15% und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C—C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wäßrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth-)Acryl-säurealkylester-Polymerisaten sind in der EP-A-41 125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE-A-29 36 039 zu entnehmen.

Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z. B. Talkum, Gips, Kiesel säure, Rutil, Ruß, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdikungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z. B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfundungsgemäßen Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z. B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenyl-ketonen, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, Monoacylphosphinoxiden, Bisacylphosphinoxiden, Titanocenen, Ferrocenen, Anthrachinon, Thioxanthonen oder Xanthonen.

Beispiele für besonderes geeignete zusätzliche Photoinitiatoren sind: 1-(4-Dodecylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-(4-Isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-[4(Acryloyloxyethoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, Diphenylketon, Phenyl-1-hydroxycyclohexylketon, (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan, 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-benzyl-2-dimethylamino-butanon-1, (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, Benzildimethylketal, Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluoro-3-pyrrylphenyl)-titan, Cyclopentadienyl-aren-eisen(II)-Komplexsalze, z. B. (η^6 -Isopropylbenzol)(η^5 -cyclopentadien-yl)-eisen-II-hexafluorophosphat, Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxy-benzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pentyl)-phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenyl-phosphin-oxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl-phosphinoxid. Weitere geeignete zusätzliche Photoinitiatoren sind dem US Patent 4,950,581 Spalte 20, Zeile 35 bis Spalte 21, Zeile 35 zu entnehmen.

Im Falle des Einsatzes der erfundungsgemäßen Photoinitiatoren in Hybridsystemen werden zusätzlich zu den erfundungsgemäßen radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z. B. Peroxidverbindungen, z. B. Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide sind im US Patent 4,950,581 Spalte 19, Zeilen 17—25 beschrieben), aromatische Sulfonium- oder Iodonium Salze, wie z. B. dem US Patent 4,950,581 Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 zu entnehmen, oder Cyclopentadienyl-aren-eisen(II)-Komplexsalze, z. B. (η^6 -Isopropylbenzol)(η^5 -cyclopentadien-yl)eisen-II-hexafluorophosphat, verwendet.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Zusammensetzungen, die neben dem Photoinitiator (b) noch mindestens einen weiteren Photoinitiator (d) und/oder andere Additive oder Coinitiatoren enthalten.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator (b) oder die Photoinitiatoren (b) und (d) zweckmäßig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

(Die Mengangabe bezieht sich auf die Gesamtmenge an Photoinitiator in der Zusammensetzung).

Insbesondere bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend als Photoinitiator (d) ein Titanocen, ein Ferrocen, ein Benzophenon, einen Benzoinalkylether, ein Benzilketal, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon, ein α -Hydroxycycloalkyl-phenylketon, ein Xanthon, ein Thioxanthon, ein Anthrachinon oder ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid oder Mischungen davon als zusätzlichen Photoinitiator.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, als Klarlack, als Weißlack, z. B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u. a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichhärtbarer Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wäßrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnmüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Ätz- oder Permanentresists und als Lötstoppmasken für elektronische Schaltungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z. B. im US-Patent Nr. 4,575,330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z. B. styrolischen Polyester, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur B schichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Überzüge für optische Fasern.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen können weiterhin als Initiatoren für Emulsionspolymerisationen, als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

In Lacken verwendet man häufig Gemische eines Prepolymen mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die außerdem noch ein einfacher ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymer ist hierbei in erster Linie für die

Eigenschaften des Lackfilmes maßgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne daß ein Lösungsmittel verwendet werden muß.

5 Un gesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z. B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE-OS 23 08 830 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Mischungen davon können weiterhin als radikalische Photoinitiatoren oder photoinitiierende Systeme für strahlenhärtbare Pulverlacke verwendet werden. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren, wie z. B. Maleaten, Vinylether, Acrylaten, Acrylamiden und Mischungen davon. Ein radikalisch UV-härtbarer Pulverlack kann durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (z. B. Methylacrylamido-glycolatmethylester) und einem erfindungsgemäßen radikalischen Photoinitiator, wie beispielsweise im Vortrag "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z. B. in der DE-A-42 28 514 und der EP-A-636 669 beschrieben sind. Ebenso können radikalisch UV-härtbare Pulverlacke durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylether und einem erfindungsgemäßen Photoinitiator (bzw. Photoinitiatorgemisch) formuliert werden. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z. B. in der DE-A-42 28 514 und der EP-A-636669 beschrieben sind. Die UV-härbaren Pulverlacke können auch weiße oder farbige Pigmente enthalten. So kann z. B. vorzugsweise Rutil-Titaniumdioxid bis zu Konzentrationen von 50 Gew.-% eingesetzt werden, um einen gehärteten Pulverlack mit gutem Abdeckungsvermögen zu erhalten. Das Verfahren beinhaltet normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Aufsprühen des Pulvers auf das Substrat, wie z. B. Metall oder Holz, Aufschmelzen des Pulvers durch Erwärmen und, nachdem ein glatter Film entstanden ist, Strahlenhärtung des Überzugs mit ultraviolettem und/oder sichtbarem Licht, z. B. mit Quecksilbermitteldrucklampen, Metalldampflampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlen-härtbaren Pulverlacke im Vergleich zu den entsprechenden thermisch härtbaren liegt darin, daß die Fließzeit nach dem Aufschmelzen der Pulverpartikel wahlweise hinausgezögert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenhärtbare Pulverlacke ohne den unerwünschten Effekt der Lebensdauerverkürzung so formuliert werden, daß sie bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch geeignet als Überzüge für wärmeeempfindliche Substrate, wie z. B. Holz oder Kunststoffe.

Die Pulverlackformulierungen können neben den erfindungsgemäßen Photoinitiatoren auch UV-Absorber enthalten. Entsprechende Beispiele sind vorstehend unter den Punkten 1.—8. aufgeführt.

35 Die erfindungsgemäßen photohärbaren Zusammensetzungen eignen sich z. B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z. B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmäßiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

40 Die Beschriftung der Substrate kann erfolgen, indem man eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufbringt. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschriftungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d. h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschriften wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopantan, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäure-ethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

45 Die Lösung wird mittels bekannter Beschriftungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z. B. durch Schleudern, Tauchen, Raketbeschichtung, Vorhanggießverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z. B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

50 Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfaßt im allgemeinen Werte von ca. 0,1 µm bis mehr als 100 µm.

55 Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichempfindlichkeit aufweisen und schwellungsfrei in wäßrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photoresists für die Elektronik (Galvanoresist, Ätzresist, Lötstopresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckformen, den Einsatz beim Formteiltätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

60 Die erfindungsgemäßen Verbindungen finden auch Anwendung zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger Materialien zur Bildaufzeichnung oder Bildvervielfachung (Kopien, Reprographie), die ein- oder mehrfarbig sein können. Weiterhin sind diese Materialien auch in Farbprüfsystemen einsetzbar. Bei dieser Technologie können auch Formulierungen angewendet werden, die Mikrokapseln enthalten, und zur Bilderzeugung kann dem Belichtungsschritt ein thermischer Schritt nachgeschaltet sein. Derartig Systeme und Technologien und ihr Anwendung sind z. B. im Patent US 5376459 beschrieben.

65 Für photographisch Informationsaufzeichnungen dienen z. B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit

Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Laminate und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen Siliziumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0,5 µm bis 10 µm, für gedruckte Schaltungen 1 µm bis ca. 100 µm.

Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel in der Regel durch Trocknen entfernt, und es resultiert eine Schicht des Photoresists auf dem Träger. 5

Der Begriff "bildmäßige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen. 10

Nach der bildmäßigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50–150°C, bevorzugt bei 80–130°C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten. 15

Die photohärtbare Zusammensetzung kann weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists wie es z. B. in der DE-A-40 13 358 beschrieben wird verwendet werden. Darin wird die Zusammensetzung vor, zugleich mit oder nach der bildmäßigen Bestrahlung kurzzeitig mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ohne Maske belichtet. 20

Nach der Belichtung und gegebenenfalls thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen des Photolacks in an sich bekannter Weise mit einem Entwickler entfernt. 25

Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen sind — wie schon erwähnt — wäßrig-alkalisch entwickelbar. Geeignete wäßrig-alkalische Entwicklerlösungen sind insbesondere wäßrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Diese Lösungen können gegebenenfalls noch kleinere Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln zugesetzt sein. Typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugesetzt werden können, sind beispielsweise Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton sowie Mischungen solcher Lösungsmittel. 30

Große Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein maßgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung. 35

Gut geeignet sind die erfundungsgemäßen Gemische — wie oben bereits erwähnt — auch zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z. B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien bzw. Styrol/Isopren Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten mit Carboxyl-Gruppen, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylamiden oder Acryl- bzw. Methacrylestern, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (naß oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Teile anschließend mit einem geeigneten Lösemittel eluiert. 40

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fußboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis. 45

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Ebenfalls interessant ist die Verwendung der erfundungsgemäßen Verbindungen zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen. Die Verbundmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z. B. einem Glasfaserweben, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366–370], das mit der lichthärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfundungsgemäßen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfundungsgemäßen Verbindungen sind auch als Photohärtär in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP-A-7086 beschrieben sind, einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härtungsaktivität und Vergilbungsresistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z. B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten. Verfahren zur Herstellung von solchen Formstoffen, wie z. B. Handauflegeverfahren, Faserspritz-, Schleuder- oder Wickelverfahren, sind z. B. von P.H. Selden in "Glasfaser verstärkte Kunststoffe", Seite 610, Springer Verlag Berlin – Heidelberg – New York 1967, beschrieben. Gebrauchsgegenstände, die beispielsweise nach diesem Verfahren hergestellt werden können sind Boote, beidseitig mit glasfaser verstärktem Kunststoff beschichtete Span- oder Tischlerplatten, Rohre, Behälter usw. Weitere Beispiele für Form-, Tränk- und Überzugsmassen sind UP-Harz-Feinschichten für glasfaserhaltige Formstoffe (GFK), z. B. Wellplatten und Papierlaminate. Papierlaminate können auf Harnstoff- oder Melaminharzen basieren. Die Feinschicht wird vor der Laminatherstellung auf einem Träger (z. B. einer Folie) erzeugt. Die erfundungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen können auch für Gießharze oder zur Einbettung von Gegenständen, z. B. von Elektronikteilen usw., verwendet werden. Zur Härtung werden Quecksilbermitteldrucklampen verwendet, wie sie in der UV-Härtung üblich sind. Von besonderem Interesse sind aber auch weniger intensive Lampen, z. B. vom Typ TL 40W/03 oder TL40W/05. Die Intensität dieser Lampen entspricht etwa dem Sonnenlicht. Es kann auch direktes Sonnenlicht zur Härtung eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Verbundmasse in einem angehärteten, plastischen Zustand von der Lichtquelle entfernt und verformt werden kann. Danach erfolgt die vollständig Aushärtung. 55

Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen und Verbindungen können auch zur Herstellung von Lichtwellenleitern und optischen Schaltern eingesetzt werden, wobei die Erzeugung eines Unterschiedes im Brechungsindex zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen ausgenutzt wird. 60

Wichtig ist auch die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird — wie oben bereits beschrieben — die auf dem Träger aufgebrachte Schicht (naß oder trocken) durch eine Photomaske mit UV oder sichtbarem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösemittel (= Entwickler) entfernt. Das

5 Aufbringen der photohärtbaren Schicht kann auch im Elektroabscheidungsverfahren auf Metall geschehen. Die belichteten Stellen sind vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte elektronische Schaltungen und Photoresists herstellen.

10 Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm über das UV-Gebiet bis in den Infrarottbereich (ca. 20 000 µm, insbesondere 1200 nm) und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Geeignete Strahlung enthält z. B. Sonnenlicht oder Licht, aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine große Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilber-mitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metalldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, erzeugt mittels Synchrotronen oder Laser-Plasma. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäßem zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z. B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z. B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich und Infrarottbereich können eingesetzt werden. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Materialien sehr vorteilhaft. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

25 Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, daß zu den oben genannten Verbindungen mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin G für einen Farbstoffrest steht, oder mindestens eine Verbindung der Formel I oder I' nach Anspruch 1 in Kombination mit einem Elektronenakzeptor, zugegeben wird und mit Licht aus dem Infrarottbereich über den UV-Bereich bis zur Wellenlänge von 200 nm bestrahlt wird.

30 Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, optischen Schaltern und Lichtwellenleitern, Farbprüfsystemen, zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von Verbundmassen, zur photographischen Reproduktion, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

35 Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmäßig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden. Insbesondere interessant ist dabei die — oben schon erwähnte — Belichtung mittels eines Laserstrahls.

40 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I und I' sind an der Luft stabile weiße Pulver. Wie oben bereits erwähnt, sind die Verbindungen dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Arylreste in mindestens einer o-Position des Arylrings substituiert sind. Diese Verbindungen entfalten überraschenderweise eine außerordentlich gute Reaktivität als radikalische Photointiatoren.

45 Diejenigen Verbindungen der Formel I und I', welche elektronenziehende Gruppen enthalten, sind in der Regel auch säurestabil und können in sauren photopolymerisierbaren Formulierungen als Photohärtter eingesetzt werden.

50 Die erfindungsgemäßen Boratverbindungen sind nicht nur als Initiatoren für Photopolymerisationsreaktionen einsetzbar, sondern sind ebenfalls als thermische Polymerisationsinitiatoren zu verwenden.

55 Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der Verbindungen der Formel I und I', bzw. Ia oder Ia' als Initiator für die thermische Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, sowie ein Verfahren zur thermischen Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I oder I', bzw. Ia oder Ia' eingesetzt wird.

60 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Sind bei den Bezeichnungen von Alkylresten mit mehr als drei C-Atomen keine speziellen Isomeren angegeben, so handelt es sich jeweils um die n-Isomeren.

I. Herstellung der Borane

65

Verbindung 1

Dimesityl-phenylboran

Zu einer Lösung von 9,42 g (0,06 mol) Brombenzol in 80 ml Tetrahydrofuran (THF) werden innerhalb von 15 Minuten bei -78°C 1,1 Äquivalente 1,6 M Butyllithium in Hexan (37,5 ml, 0,066 mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei der Temperatur während 3 h gerührt. Danach werden 16,1 g (0,06 mol) festes Dimesitylfluoroboran zugegeben, die Mischung bis auf Raumtemperatur erwärmen lassen und eine weitere Stunde gerührt. Die Mischung wird in 500 ml Wasser gegossen, und die entstehende Suspension wird filtriert. Das Produkt wird durch Trituration mit kochendem Methanol gereinigt. Es werden 16,9 g (86% d. Theorie) des Produktes als weißer Feststoff mit einem Schmelzbereich von 185–187°C erhalten. Die Verschiebungswerte δ im $^1\text{H-NMR}$, gemessen in CDCl_3 , liegen bei 7,50 ppm (d, 2, $J = 7 \text{ Hz}$), 7,46 ppm (t, 1, $J = 10 \text{ Hz}$), 7,50 ppm (br t, 2, $J = 7 \text{ Hz}$), 6,82 ppm (s, 4), 2,30 ppm (s, 6) und 2,00 ppm (s, 12).

5

10

Verbindung 2

Phenylbis(bromomesityl)boran

Zu einer Suspension von 2,78 g (0,01 mol) Dibrommesitylen in 20 ml THF werden während 15 Minuten bei -78°C 1,1 Äquivalente 1,6 M Butyllithium in Hexan (6,25 ml, 0,011 mol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur während einer Stunde gerührt, danach werden 0,63 g (0,58 ml, 0,005 mol) Phenyldifluoroboran während 10 Minuten zugegeben. Die Mischung wird dann auf Raumtemperatur erwärmen lassen, 2 Stunden gerührt und dann in Wasser gegossen. Nach dem Extrahieren mit 100 ml Essigsäureethylester wird die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren eingeengt. Es werden 2,59 g eines weißen Feststoffes erhalten. Durch Umkristallisieren in Hexan werden 1,27 g (d. h. 52% d. Theorie) des Borans in reiner Form mit einem Schmelzpunkt von 215–218°C erhalten. Die Verschiebungswerte δ im $^1\text{H-NMR}$, gemessen in CDCl_3 , liegen bei 7,49 ppm (t, 1, $J = 7 \text{ Hz}$), 7,46 ppm (d, 2, $J = 7 \text{ Hz}$), 7,35 ppm (t, 2, $J = 7 \text{ Hz}$), 6,91 ppm (s, 2), 2,42 ppm (s, 6), 2,13 ppm (s, 6) und 1,98 ppm (s, 6).

15

20

25

Verbindungen 3–10, 14, 15

Die Verbindung 3 wird nach der für Verbindung 2 beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe hergestellt. Die Verbindungen 4–10, 14 und 15 werden jeweils in Analogie zu der Verbindung 1 unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe erhalten. Die Verbindungen und ihre Strukturen sind in der Tabelle 1 dargestellt.

30

35

Verbindung 12

m-Chlorphenyldimesitylboran

35

Die Herstellung der Verbindung 12 ist im J. Organomet. Chem. 1981, 209, 1 beschrieben.

Sie hat einen Schmelzpunkt von 151°C. Im $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 7,46 (s, 1), 7,43 (d, 1, $J = 9$), 7,36 (d, 1, $J = 7$), 7,27 (t, 1, $J = 7,5$), 6,82 (s, 4), 2,30 (s, 6), 1,98 (s, 12).

40

Verbindung 13

p-Bromphenyldimesitylboran

45

Die Herstellung der Verbindung 13 ist im J. Organomet. Chem. 1972, 38, 229 beschrieben. Sie hat einen Schmelzpunkt von 184–185°C. Im $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 7,48 (d, 2, $J = 8$), 7,36 (d, 2, $J = 8$), 6,81 (s, 4), 2,30 (s, 6), 1,99 (s, 12).

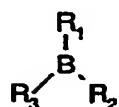
50

55

60

65

Tabelle 1



Verbin-dung	R ₁	R ₂	R ₃	Schmelz-punkt [°C]	¹ H-NMR 300 Mhz; CDCl ₃ δ [ppm] ; J [Hz]
3	Dichloro-mesityl	Dichloro-mesityl	Phenyl	212-216	7.52 (t,1,J=7) 7.43-7.33 (m,4) 2.58 (s,6) 2.10 (s,12)
4	Chloro-mesityl	Chloro-mesityl	Phenyl	182-187	7.49 (t,1,J=7) 7.46 (d,2,J=7) 7.35 (t,2,J=7) 6.91 (s,2) 2.39 (s,6) 2.08 (s,6) 1.99 (s,6)
5	Mesityl	Mesityl	p-Fluorophenyl	119-120	7.52 (dd,2,J=8,5 5,5) 7.2 (t,2,J=8,5) 6.81 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)
6	Mesityl	Mesityl	m-Fluorophenyl	185-186	7.32-7.28 ((m,2) 7.17-7.11 (m,2) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)

45

50

55

60

65

Ver-bin-dung	R ₁	R ₂	R ₃	Schmelz-punkt [°C]	¹ H-NMR 300 Mhz; CDCl ₃ δ [ppm]; J [Hz]	
7	Mesityl	Mesityl	3,4-Difluoro-phenyl	207-208	7.31-7.23 (m,2) 7.16-7.07 (m,1) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)	5
8	Mesityl	Mesityl	3,5-Difluoro-phenyl	199-200	6.97 (br d,2,J=8) 6.92-6.82 (m,1) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.98 (s,12)	10 15
9	Mesityl	Mesityl	3,5-Bis(trifluoro-methyl)phenyl	139-140	7.97 (s,1) 7.92 (s,2) 6.85 (s,4) 2.32 (s,6) 1.95 (s,12)	20 25
10	Mesityl	Mesityl	3-Bromo-5-fluoro-phenyl	145-148	7.40 (s,1) 7.33 (dt,1,J=8,2) 7.09(dd,1,J=4,2) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.98 (s,12)	30
11	Mesityl	Mesityl	p-Chlorophenyl	180-181	7.44 (d,2,J=8) 7.31 (d,2,J=8) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)	35 40
14	Chloro-mesityl	Chloro-mesityl	p-Bromophenyl	160-172	7.50 (d,2,J=8) 7.32 (d,2,J=8) 6.91 (s,2) 2.39 (s,6) 2.07 (s,6) 1.98 (s,6)	45 50
15	Mesityl	Mesityl	4-Bromo-2,5-di-methyl-phenyl	204-205	7.31 (s,1) 7.04 (s,1) 6.76 (s,4) 2.28 (s,6) 2.27 (s,3) 1.99 (s,3) 1.95 (s,12)	55 60

Verbindung 16

Trimesitylboran

65

Die Herstellung der Verbindung 16 ist im J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 2302 beschrieben. Sie hat einen Schmelzpunkt von 197—198°C. Im ¹H-NMR (300 Mhz, CDCl₃) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ

DE 196 48 313 A1

[ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 6.72 (s, 6), 2.25 (s, 9), 1.97 (s, 18).

Verbindung 17

5 Butylbis(chloroduryl)boran

Eine Mischung von 1,21 g (0,05 mol) Magnesium, 11,50 g (0,05 mol) Dichloroduren und einem Iodkristall in 40 ml THF wird während 22 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die entstehende Grignardlösung wird auf 0°C abgekühlt und 3,55 g (3,14 ml, 0,025 mol) Bor-trifluorid Ethyletherat werden tropfenweise während 15 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmen lassen und dann während einer Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0°C wird eine Lösung von 1,6 M Butyllithium in Hexan (15,6 ml, 0,025 mol) zugegeben, die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen lassen und während 2 Stunden gerührt. Die Mischung wird dann in Wasser gegossen und mit 200 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Es resultieren 12,6 g eines weißen Feststoffs. Durch Chromatographie (SiO₂/Hexan) werden 5,19 g (d. h. 51% d. Theorie) des reinen Borans mit einem Schmelzpunkt 145–147°C erhalten. Die Verschiebungswerte δ im ¹H-NMR, gemessen in CDCl₃, liegen bei 2.32 ppm (s, 12), 2.20 ppm (s, 12), 1.83 ppm (br t, 2, J = 6,5 Hz), 1.36–1.25 ppm (m, 4), 0.83 ppm (t, 3, J = 7 Hz).

20 Verbindung 18

Tris(o-tolyl)boran

Die Herstellung der Verbindung 18 ist in Chem. Ber. 1955, 88, 962 beschrieben. Sie hat einen Schmelzpunkt von 67–69°C. Im ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 7.35–7.29 (m, 3), 7.17–7.07 (m, 9), 2.07 (s, 9).

Verbindung 20

30 Butyldimesitylboran

Die Herstellung der Verbindung 20 erfolgt analog zu der Herstellung der Verbindung 17 unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe. Bei der Verbindung handelt es sich um ein Öl. Im ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) weist die Verbindung die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 6.77 (s, 4), 2.26 (s, 6), 2.20 (s, 12), 1.88 (t, 2, J = 7), 1.52–1.16 (m, 4), 0.85 (t, 3, J = 7).

Verbindung 21

Methyldimesitylboran

40 Die Herstellung der Verbindung 21 erfolgt analog zu der Herstellung der Verbindung 17 unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe. Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 78–79°C. Im ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 6.73 (s, 4), 2.23 (s, 6), 2.20 (s, 12), 1.46 (s, 3).

45 Verbindung 22

Dimesityl-phenylboran

50 Die Verbindung 22 entspricht der Verbindung aus Beispiel 1.

Verbindung 23

Tris(trimethylsilylmethyl)boran

55 Die Herstellung der Verbindung 23 ist im J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1844 beschrieben. Sie ist ein Öl. Im ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 0.67 (s, 6), –0.23 (s, 27).

60 Verbindung 24

Tris(chloromesityl)boran

65 Die Herstellung der Verbindung 24 erfolgt analog zu der der Verbindung 1 unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe. Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 188–189°C. Im ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) weist sie die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 6.84 (s, 1,5), 6.82 (s, 1,5), 2.35 (s, 9), 2.16–1.85 (m, 18).

DE 196 48 313 A1

Verbindung 25

Tris(dichloromesityl)boran

Zu einer Suspension von 0,01 g FeCl_3 und 0,74 g Trimesitylboran in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff wird bei 0°C während 45 Minuten Chlorgas eingeleitet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Thiosulfat-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Hexan}$) des Rückstandes ergibt 0,20 g (d. h. 17% d. Theorie) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von über 230°C. Im $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) weist die Verbindung die folgenden Verschiebungswerte δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] auf: 2.55 (s, 9), 2.08 (s, 18). 5
10

Verbindung 26

Tri(m-tolyl)boran

Die Verbindung wird nach der in *Chem. Ber.* 1955, 88, 962 beschriebenen Methode hergestellt. 15

Verbindung 27

Tri(p-tolyl)boran

Die Verbindung wird nach der in *Chem. Ber.* 1955, 88, 962 beschriebenen Methode hergestellt. 20

Verbindung 28

o-Tolyl-dimesitylboran

Die Verbindung wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden Edukte hergestellt. Der Schmelzpunkt beträgt 128–129°C. Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (aufgenommen in CDCl_3) liegen bei 7.22 ppm (dt, 1, $J = 7$ Hz), 7.14–7.01 ppm (m, 3), 6.70 ppm (s, 4), 2.25 ppm (s, 6), 2.01 ppm (s, 3) und 1.90 ppm (s, 12). 30

Verbindung 29

(p-Dimethylaminophenyl)dimesitylboran

Die Verbindung wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden Edukte hergestellt. Der Schmelzpunkt beträgt 164–165°C. Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (aufgenommen in CDCl_3) liegen bei 7.37 ppm (d, 2, $J = 9$ Hz), 6.73 ppm (s, 4), 6.52 ppm (d, 2, $J = 9$ Hz), 2.96 ppm (s, 6), 2.23 ppm (s, 6) und 1.99 ppm (s, 12). 40

Verbindung 33

Bis(dichloromesityl)(4'-brombiphenyl)boran

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Aryldimesitylboranen

Zu einer Lösung von 0,07 mol 4,4'-Dibrombiphenyl in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) werden innerhalb von 15 Minuten bei –78°C 1.1 Äquivalente Butyllithium 0,077 mol in Hexan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei der Temperatur während 3 h gerührt. Danach werden 0,07 mol festes Bis(dichloromesityl)fluoroboran zugegeben, die Mischung bis auf Raumtemperatur erwärmen lassen und eine weitere Stunde gerührt. Die Mischung wird in 500 ml Wasser gegossen, und mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 , Filtrieren und Einengen wird ein leicht gelber Feststoff erhalten. Das Produkt wird mit kochendem Acetonitril gereinigt. Die Verschiebungswerte δ im $^1\text{H-NMR}$ sind 7.60–7.47 ppm (m, 8); 2.59 ppm (s, 6); 2.13 ppm (s, 12). 50
55

Verbindung 35

Dimesityl-1-naphthylboran

Diese Verbindung wird analog zu der für Verbindung 33 beschriebenen Methode hergestellt. Der Schmelzpunkt beträgt 170–171°C. Die Verschiebungswerte δ im $^1\text{H-NMR}$ sind 7.98 ppm (d, 1, $J = 8$ Hz); 7.89 ppm (d, 2, $J = 9$ Hz); 7.56 ppm (dd, 1, $J = 7$ Hz); 7.51–7.44 ppm (m, 2); 7.33–7.27 ppm (m, 1); 6.85 ppm (s, 4); 2.36 ppm (s, 6); 2.00 ppm (br s, 12). 60
65

II. Herstellung der Borate

Allgemeine Methode zur Herstellung von Boraten aus Triorganylboranen

Beispiel 1a

Tetramethylammonium-methyl-dimesityl-phenylborat

5 Zu einer Suspension von 3,0 g (0,0092 mol) Dimesityl-phenylboran in 20 ml Diethylether werden bei 0°C 1,1 Äquivalente Methylolithium (0,0101 mol) in Ether so zugegeben, daß die Temperatur 5°C nicht überschreitet. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmen lassen und 2 h gerührt. Die resultierende 2-Phasenmischung wird in eine heftig gerührte Lösung von 1,2 g (0,011 mol) Tetramethylammoniumchlorid in 50 ml Wasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Hexan und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es resultieren 3,6 g (95% d. Theorie) des Produktes als weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 249–250°C. Im ^{11}B -NMR (CD_3OCD_3) erscheint das Verschiebungssignal δ bei –8,71 ppm.

Weitere Beispiele

15 Die Verbindungen der Beispiele 2a–18a, 20a–23a, 1b, 3b–6b, 9b, 11b, 12b, 17b, 22b, 23b–e, 24a–b, 25a–29a, 32a, 33a, 34a, 35a–f werden analog zu der Verbindung des Beispiels 1a unter Verwendung der entsprechenden Boran-Verbindungen (2–29) hergestellt. Die Strukturen und physikalischen Daten der Verbindungen sind den Tabellen 2a zu entnehmen.

20 Allgemeine Methode zur Herstellung von Boraten aus Alkyldihalogenboranen

Beispiel 18b

Tetramethylammonium-butyl-tris(o-methylphenyl)borat

25 Zu einer Suspension von 0,73 g (0,03 mol) Magnesiumspänen in 10 ml THF wird ein kleiner Teil einer Lösung von 5,13 g (0,03 mol) 2-Bromtoluol in 30 ml THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird solange erwärmt, bis die Grignard Reaktion einsetzt. Beim Beginn der Reaktion wird das Erwärmen eingestellt und die restliche 2-Bromtoluol-Lösung tropfenweise so zugegeben, daß ein leichter Rückfluß erhalten bleibt. Nach der Zugabe wird so lange erwärmt, bis das restliche Magnesium aufgebraucht ist. In einem anderen Reaktionsgefäß werden 30 10 ml THF langsam zu 2,89 g (0,01 mol) abgekühltes Butyldibromboran-dimethylsulfid gegeben. Danach wird die Grignard-Lösung während 30 Minuten bei der gleichen Temperatur zugetropft und nach vollendeter Zugabe 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die Mischung im Vakuum eingeengt und der resultierende ölige Rest in 80 ml einer 4 : 1 Mischung aus Methanol und Wasser gelöst. Nach dem Abfiltrieren und Behandeln des 35 Filtrats mit 3,3 g (0,03 mol) Tetramethylammoniumchlorid fällt ein weißer Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 2,1 g (51% d. Theorie) des Borats mit einem Schmelzpunkt von 248–250°C erhalten. Der Verschiebungswert δ im ^{11}B -NMR-Spektrum in CD_3COCD_3 beträgt –8,21 ppm.

40 Beispiel 19a

Die Verbindung des Beispiels 19a wird analog zu der im Beispiel 18b beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsverbindungen erhalten. Die Struktur und die physikalischen Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

45

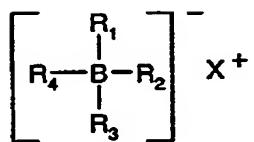
50

55

60

65

Tabelle 2



5

10

Bsp.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Schmelzpunkt [°C]	¹¹ B-NMR
1a	Mesityl	Mesityl	Phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	249-250	-8.71
1b	Mesityl	Mesityl	Phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	253-254	-9.93
2a	Bromo-mesityl	Bromo-mesityl	Phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	205-206	-8.45
3a	Dichloro-mesityl	Dichloro-mesityl	Phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	200-201	-7.81
3b	Dichloro-mesityl	Dichloro-mesityl	Phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	204-205	-6.40
4a	Chloro-mesityl	Chloro-mesityl	Phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	200-203	-7.84

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 196 48 313 A1

	Bsp.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Schmelzpunkt [°C]	¹¹ B-NMR ^{..}
5	4b	Chloro-mesityl	Chloro-mesityl	Phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	208-210	-7.64
10	5a	Mesityl	Mesityl	p-Fluoro-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	258-260	-9.86
15	5b	Mesityl	Mesityl	p-Fluoro-phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	221-225	-8.63
20	6a	Mesityl	Mesityl	m-Fluoro-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	249-250	-10.01
25	6b	Mesityl	Mesityl	m-Fluoro-phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	245-246	-8.42
30	7a	Mesityl	Mesityl	3,4-Difluoro-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	260-261	-10.18
35	8a	Mesityl	Mesityl	3,5-Difluoro-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	244-246	-9.63
40	9a	Mesityl	Mesityl	3,5-Bis(trifluoromethyl)-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	254-256	++
45	9b	Mesityl	Mesityl	3,5-Bis(trifluoromethyl)-phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	205-206	-8.54
50	10a	Mesityl	Mesityl	3-Bromo-5-fluoro-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	195-200	++
55	11a	Mesityl	Mesityl	p-Chlorophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	255-256	-9.96
60	11b	Mesityl	Mesityl	p-Chlorophenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	247-249	-8.73
	12a	Mesityl	Mesityl	m-Chlorophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	232-236	-9.96
	12b	Mesityl	Mesityl	m-Chlorophenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	240-241	-8.52
	13a	Mesityl	Mesityl	p-Bromophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>250	-10.12
	14a	Chloro-mesityl	Chloro-mesityl	p-Bromophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	248-249	++
	15a	Mesityl	Mesityl	2,5-Dimethyl-4-bromophenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	240-242	-9.41
	16a	Mesityl	Mesityl	Mesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>230	-9.94
	17a	p-Chloroduryl	p-Chloroduryl	Phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	++	-7.78

Bsp.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Schmelzpunkt [°C]	¹¹ B-NMR	
17b	p-Chloro-duryl	p-Chloro-duryl	Butyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	164-165	-8.80	5
18a	o-Tolyl	o-Tolyl	o-Tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>250	-9.55	10
18b	o-Tolyl	o-Tolyl	o-Tolyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	248-250	-8.21	
19a	o-Methoxy-phenyl	o-Methoxy-phenyl	o-Methoxy-phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	++	***	
20a	Mesityl	Mesityl	Butyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	194-195	***	15
21a	Mesityl	Mesityl	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	Methyl	N(CH ₃) ₄	145-147	++	
22a	Mesityl	Mesityl	Phenyl	Phenyl	N(C ₁₀ H ₂₁) ₄	182-183	***	20
22b	Mesityl	Mesityl	Phenyl	Phenyl	Cyanin	++	***	
23a	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	N(CH ₃) ₄	165-167	-13.00				
23b	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	N(C ₄ H ₉) ₄	++	***	25			
23c	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	Benzyl-trimethylammonium	++	***				
23d	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	Benzyl-triethylammonium	++	***	30			
23e	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	Methyl	N(CH ₃) ₄	110-116	-15.90 -14.34 -13.00	35
24a	Chloromesityl	Chloromesityl	Chloromesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	<230	-8.72 -8.60 -8.48	40
24b	Chloromesityl	Chloromesityl	Chloromesityl	Butyl	N(CH ₃) ₄	Harz		45
25a	Dichloromesityl	Dichloromesityl	Dichloromesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	155-158	-6.98	
26a	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	144-148	***	
27a	p-Tolyl	p-Tolyl	p-Tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	161-188	***	
28a	Mesityl	Mesityl	o-Tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>230	***	50
29a	Mesityl	Mesityl	p-Dimethyl-amino-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	++	***	
32a	Mesityl	Mesityl	Mesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>230	-5.46	55
33a	Dichloromesityl	Dichloromesityl	4'-Bromo-biphenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄			
34a	Mesityl	Mesityl	9-Phe-nanthryl	Butyl	N(CH ₃) ₄	139-140		60

Bsp.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Schmelzpunkt [°C]	¹¹ B-NMR ^{..}	
5	35a	Mesityl	Mesityl	1-Naphthyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	226-227	
10	35b	Mesityl	Mesityl	1-Naphthyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	200-201	-7.43

* Die Verbindung des Beispiels 23e ist eine 3:10:1 Mischung aus der Verbindung aus Beispiel 23a, Tetramethylammonium-methyl-tris(trimethylsilylmethyl)borat und Tetramethylammonium-dimethylbis(trimethylsilylmethyl)borat.

^{..} die Herstellung des entsprechenden Borans ist in CA-A-912019 beschrieben

^{..} Die ¹¹B-NMR-Spektren sind bei 160 mHz in CD₃COCD₃ oder CD₃CN mit BF₃-

Diethyletherat als Standard aufgenommen

++ Die Werte wurden nicht bestimmt

*** Die Werte der ¹H-NMR-Spektren sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben

... Cyanin steht für

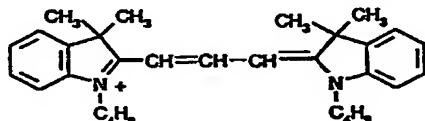
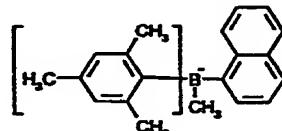


Tabelle 2a



Bei-spiel	Kation	Schmelzpunkt [°C]	¹¹ B-NMR; δ [ppm]
35c	⁴ N(CH ₃) ₃ (n-C ₁₆ H ₃₃)	70-72	-4.65 (Aceton-d ₆)
35d		183-186	-4.65 (Aceton-d ₆)
35e		130-131	-4.66 (Aceton-d ₆)
35f	(Phenyl) ₃ S ⁺	127-135	++ ..

++ der Wert wurde nicht bestimmt

60

65

Tabelle 3

Verbindung	¹ H-NMR (CD ₃ CN), δ [ppm], J [Hz]
19a	7.06 (br s,3), 6.80 (dt,3,J=7), 6.61-6.54 (m,6), 3.27 (s,9), 3.03 (s,12), 1.27-1.17 (m,2), 1.08 (br m,2), 0.76 (t,3,J=7), 0.71 (br m,2)
20a	6.33 (s,4), 3.02 (s,12), 2.06 (s,12), 2.05 (s,6), 1.10 (m,2), 0.83 (m,4), 0.71 (t,3,J=7), -0.03 (m,3)
22a	7.37 (br s,4), 6.80 (t,4,J=7), 6.68 (t,2,J=7), 6.31 (s,4), 3.13 (br m,8), 2.03 (s,6), 1.68 (s,12), 1.54 (br m,8), 1.25 (br m,56), 0.86 (br t,12,J=7)
22b	8.45 (t,1,J=14), 7.52-7.39 (m,8), 7.28 (m,4), 6.86 (t,4,J=7), 6.73 (t,2,J=7), 6.40 (s,4), 6.31 (d,2,J=14), 4.00 (br t,4,J=7), 2.08 (s,6), 1.77 (s,12), 1.77 (m,4), 1.71 (s,12), 1.51-1.40 (m,4), 0.99 (t,6,J=7)
23b	3.09-3.04 (m,8), 1.64-1.53 (m,8), 1.40-1.28 (m,8), 0.96 (t,12,J=7), -0.13 (s,36), -0.62 (q,8,J=5)
23c	7.52-7.47 (m,5), 4.37 (s,2), 2.98 (s,9), -0.13 (s,36), -0.62 (q,8,J=5)
23d	7.52-7.46 (m,5), 4.31 (s,2), 3.14 (q,6,J=7), 1.35 (t,9,J=7), -0.11 (s,36), -0.61 (q,8,J=5)
26a	7.16 (br s,3), 7.09 (br s,3), 6.81 (t,3,J=7), 6.58 (d,3,J=7), 2.94 (s,12), 2.13 (s,9), 0.25 (q,3,J=3)
27a	7.12 (m,6), 6.83 (d,6,J=8), 2.87 (s,12), 2.22 (s,9), 0.18 (q,3,J=4)
28a	6.90 (br t,1), 6.65 (br d,1,J=7), 6.53 (t,1,J=7), 6.41 (t,1,J=7), 6.27 (s,4), 3.30 (s,12), 2.06 (s,3), 1.95 (s,6), 1.70 (s,12), 0.36 (q,3,J=3)
29a	7.27 (br s,2), 6.59 (br d,2,J=8), 6.52 (s,4), 3.17 (s,12), 2.88 (s,6), 2.21 (s,6), 1.95 (s,12), 0.48 (q,3,J=3)

Verbindung 30a

Methyl(p-trimethylammoniophenyl)dimesitylborat

[Verbindung der Formel I' worin R₁ und R₃ = Mesityl, R₄ = Methyl, R_{2a} = Phenyl und E⁺ = N(CH₃)₃]. Zu einer gerührten Suspension von 1.50 g (0.0033 mol) der Verbindung 29a in 25 ml Dichlormethan werden bei 0°C 0.4 ml (0.0036 mol) Methyltrifluormethylsulfonat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmen lassen und danach 3.5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, und der erhaltene Feststoff wird in Essigester gelöst und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird Magnesiumsulfat behandelt, filtriert und eingeengt. Es werden 0.35 g (d. h. 27%) eines weißen Feststoffes, dessen Schmelzpunkt 230°C beträgt, erhalten. Das Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum, gemessen in DMSO-d₆, liegt bei -10.38 ppm.

Verbindung 31a

Methyl(p-benzylidimethylammoniophenyl)dimesitylborat

[Verbindung der Formel I' worin R₁ und R₃ = Mesityl, R₄ = Methyl, R_{2a} = Phenyl und E⁺ = N(CH₃)₂(CH₂-C₆H₅)].

Die Verbindung 31a wird nach der gleichen Methode hergestellt wie die Verbindung 30a. Es werden jedoch anstelle des Methyltrifluormethylsulfonates 2 Äquivalente Benzylbromid in Acet nitril eingesetzt.

III. Anwendungsbeispiele

Beispiel 36

5 Reaktivitätstest in einem Klarlack durch Mischen der folgenden Komponenten wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt:
 10,0 g Dipentaerytritol-Monohydroxy-Pentaacrylat, ®SR399, Sartomer (Craynor, Frankreich)
 15,0 g Tripropylenglycol-Diacrylat
 15,0 g N-Vinylpyrrolidon, Fluka

10 10,0 g Trismethylolpropantriacylat, Degussa
 50,0 g Urethan-Acrylat ®Actilan AJ20, Société National des Poudres et Explosifs
 0,3 g Verlaufshilfsmittel ®Byk 300, Byk-Mallinckrodt.

15 Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,4% der zu testenden Borat-Verbindung und 0,3% (N,N-Di-butyl)dimethylindocarbocyaninchlorid*, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden auf eine 300 µm Aluminiumfolie aufgetragen. Die Stärke der Trockenschicht ist ca. 60–70 µm. Auf diesen Film wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie aufgebracht und auf diesen ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte (Stouffer Keil) aufgelegt. Die Probe wird mit einer zweiten UV-transparenten Folie abgedeckt und auf einer Metallplatte mittels Vakuum angepreßt. Die Belichtung erfolgt während 20 Sekunden im Abstand von 30 cm mittels einer 4 kW Xenon-Lampe. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt und die belichtete Schicht wird in einem Ultraschallbad bei 23°C in Ethanol 10 Sekunden lang entwickelt. Die Trocknung erfolgt bei 40°C während 5 Minuten in einem Umluftofen. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das getestete System. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4a–f zusammengefaßt.

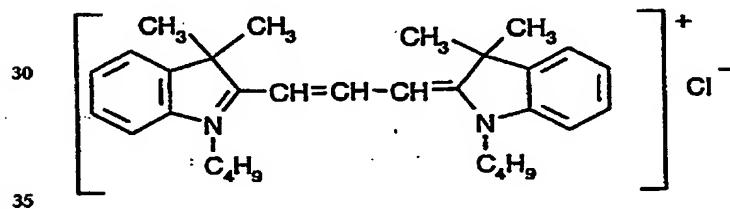


Tabelle 4a

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen
5a	17
5b	21
6a	15
6b	17
9b	15
11a	15
11b	18
23a	18
23e	19

Tabelle 4b

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen	Bleichverhalten*
1a	18	b
13a	17	b
20a	18	-
21a	17	-

5

10

15

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schliesst jedoch nocht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

20

Tabelle 4c

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen	Bleichverhalten*
18b	18	b

25

30

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

Tabelle 4d

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen
19a	18

35

40

Tabelle 4e

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen
24a	16

45

50

Tabelle 4f

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung
25a	6

55

60

65

Tabelle 4g

5	Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung	Bleichverhalten*
10	26a	15	b
27a	16	b	
15	32a (CG 34-0282)	18	b

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

Tabelle 4h

20	Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung	Bleichverhalten*
25	28a	17	b
30	30a	0	-
35	31a	0	-

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schliesst jedoch noch aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Beispiel 37

Photohärtung eines Monomer-Polymer-Gemisches

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:
37,64 g [®]Sartomer SR 444, Pentaerythritol-triacrylat, (Sartomer Company, Westchester)

40 10,76 g [®]Cymel 301, Hexamethoxymethylmelamin (American Cyanamid, USA)

47,30 g [®]Carboset 525, thermoplastisches Polyacrylat mit Carboxylgruppen (B. F. Goodrich)

4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF, USA)

100,00 g dieser Zusammensetzung werden mit

319,00 g Methylenchlorid und

30,00 g Methanol vermischt.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit jeweils 0,4% eines erfundungsgemäßen Borates und 0,3% (N,N-Dibutyl)dimethylindocarbocyaninchlorid, bezogen auf den Feststoffgehalt, durch einstündiges Rühren bei Raumtemperatur vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden auf eine 300 µm Aluminiumfolie (10 x 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird zunächst durch 5-minütiges Trocknen bei Raumtemperatur und darauffolgende Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt, woraus eine Trockenschichtstärke von 35 µm resultiert. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stouffer-Keil) aufgebracht. Mit einer zweiten UV-transparenten Folie wird die Probe abgedeckt und mittels Vakuum auf einer Metallplatte angepreßt. Die Probe wird dann mit einer 4 kW Xenon Lampe im Abstand von 30 cm 40 Sekunden lang belichtet. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 240 Sekunden mit einer 1%igen wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat entwickelt und anschließend bei 60°C 15 Min im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5, 5a und 5b angegeben.

Tabelle 5

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen
2a	20
2b	19
3a	15
4a	18
7a	18
8a	19
15a	20

5

10

15

20

Tabelle 5a

Verbindung	Zahl der gehärteten Stufen	Bleichverhalten*
24a	19	Farbänderung

25

30

Tabelle 5b

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung	Bleichverhalten*
25a	11	b

35

40

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schliesst jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

45

Tabelle 5c

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung	Bleichverhalten*
26a	18	b
27a	16	b
32a)	17	-

50

55

60

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schliesst jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

65

Tabelle 5d

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach 20 s Belichtung	Blechverhalten*
28a	21	b
30a	13	-
31a	14	-

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schliesst jedoch noch aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Beispiel 38

Reaktivität eines Farbstoffborates in einem Klarlack

In eine Formulierung wie in Beispiel 36 werden 0.3% eines erfindungsgemäßen Farbstoff-Boratsalzes eingearbeitet. Die Bereitung Proben, das Belichten, Entwickeln und die Auswertung erfolgen ebenso analog zu Beispiel 36. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen
22b	8

Beispiel 39

Reaktivität eines Farbstoffborates in einer Resistformulierung

In eine Formulierung wie in Beispiel 37 werden 0.3% eines erfindungsgemäßen Farbstoff-Boratsalzes eingearbeitet. Die Bereitung Proben, das Belichten, Entwickeln und die Auswertung erfolgen ebenso analog zu Beispiel 36. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

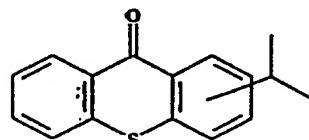
Tabelle 7

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen
22b	8

Beispiel 40

Reaktivität der Borate in Kombination mit Elektronenakzeptoren in einem Klarlack

In eine Formulierung wie in Beispiel 36 werden 0.4% eines erfindungsgemäßen Boratsalzes in Kombination mit jeweils 0.3% Quantacure ITX eingearbeitet.



Quantacure ITX

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10

Verbindung aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen	
28a	12	5
5a	11	10
1a	13	

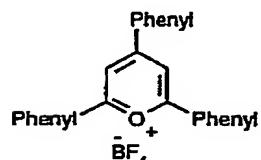
Beispiel 41

15

Reaktivität der Farbstoff-Boratsalze in Kombination mit Elektronenakzeptoren in einem Klarlack

In einer Formulierung wie in Beispiel 36 werden 0.3% eines erfindungsgemäßen Farbstoff-Boratsalzes in Kombination mit jeweils 0.3% des Elektronenakzeptors C aus Beispiel 40 eingearbeitet.

Die Bereitung Proben, das Belichten, Entwickeln und die Auswertung erfolgen ebenso analog zu Beispiel 36, wobei jedoch anstelle des (N,N-Dibutyl)dimethylindocarbocyanin-chlorides als Elektronenakzeptor der Pyrilliumfarbstoff C



verwendet wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11

35

Verbindung aus Beispiel	Elektronen-akzeptor	Zahl der abgebildeten Stufen	
22b	C	13	40

Beispiel 42

45

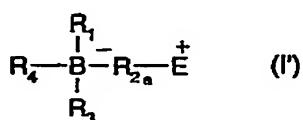
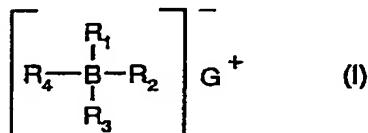
Reaktivität der Farbstoff-Boratsalze in Kombination mit Boraten in einem Klarlack

In einer Formulierung wie in Beispiel 36 werden 0.3% des erfindungsgemäßen Farbstoff-Boratsalzes aus Beispiel 22b in Kombination mit 0.3% Tetramethylammonium n-butyltriphenylborat eingearbeitet. Die Bereitung Proben, das Belichten und Entwickeln erfolgen ebenso analog zu Beispiel 36. Es ist ein deutliches Ausbleiben der stärker belichteten Stufen zu beobachten.

Patentansprüche

55

1. Verbindungen der Formel I oder I'

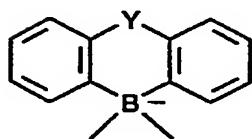


worin

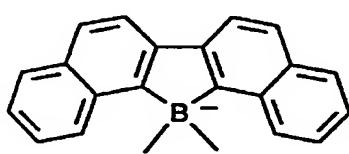
R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, stehen, wobei diese Reste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten $O, S(O)_p$ oder NR_5 unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, $OR_6, R_6S(O)_p, R_6S(O)_2O$,

R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q oder/und CN substituiert sind,
 mit der Maßgabe, daß der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste in mind -
 stens einer o-Position substituiert sind, oder R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁—C₂₀-Alkyl, welches mit
 R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, bedeuten oder
 die Reste R₁ und R₂ Brücken bilden, wobei Strukturen der Formel II, IIa oder IIb

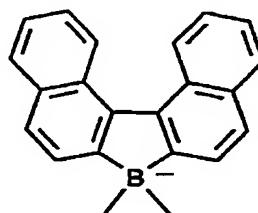
10



(II)



(IIa)



(IIb)

20

entstehen, wobei die aromatischen Ringe in den Formeln II, IIa oder IIb unsubstituiert sind oder mit C₁—C₂₀-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C₂—C₂₀-Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q oder/und R₁₂R₁₃B substituiert sind;

25

R_{2a} für Phenyle oder einen anderen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, steht, wobei diese Reste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₂₀-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C₂—C₂₀-Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q oder/und CN substituiert sind, oder R_{2a} Phenyl-C₁—C₆-Alkylen bedeutet;

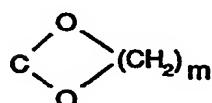
30

R₃ für C₁—C₂₀-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, steht, wobei der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₂₀-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C₂—C₂₀-Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q oder/und CN substituiert sind; R₄ Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, C₁—C₂₀-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenes C₂—C₂₀-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, C₂—C₈-Alkenyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Naphthyl-C₁—C₃-alkyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl, anderer aromatischer Kohlenwasserstoffrest, C₁—C₂₀-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, C₂—C₈-Alkenyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Naphthyl-C₁—C₃-alkyl unsubstituiert sind oder mit OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q oder/und CN substituiert sind;

40

E für R₁₄R₁₅R₁₆P, R₆R_{6a}S oder R₈R_{8a}R₇N steht;
 Y für (CH₂)_n, CH=CH, C(O), NR₅, O, S(O)_p oder

45



steht;

50

n 0, 1 oder 2 bedeutet;

m 2 oder 3 ist;

p 0, 1 oder 2 bedeutet;

q 0 oder 1 ist;

55

R₅Wasserstoff, C₁—C₁₂-Alkyl, Phenyl-C₁—C₆-Alkyl oder Phenyl, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-Alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R₆ und R_{6a} unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy, R₆OC(O), CN oder/und Halogen substituiert sind, oder R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, welcher zusätzlich O- oder S-Atome enthalten kann;

60

R₇, R₈ und R_{8a} unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind, oder R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, welcher zusätzlich O- oder S-Atome enthalten kann;

65

R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Ph nyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, Ph nyl-C₁—C₆-alkyl oder Ph nyl

bedeuten, wobei die Reste Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem B-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;

R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, C₂—C₁₂-Alkenyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, wobei die Reste C₁—C₁₂-Alkyl, C₂—C₁₂-Alkenyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl unsubstituiert oder mit R₆OCO oder CN substituiert sind, oder R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten; und

G für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann,

mit der Maßgabe, daß, wenn R₁, R₂ und R₃ 2,4,6-Trimethylphenyl bedeuten, R₄ kein C₂—C₂₀-Alkyl oder C₂—C₈-Alkenyl ist.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Phenyl, welches in mindestens einer o-Position mit C₁—C₆-Alkyl, OR₆, R₇R₈N, R₉R₁₀R₁₁Si oder/und Halogen substituiert ist, bedeuten, oder R₁ und R₂ o-Terphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C₁—C₆-Alkyl, OR₆, R₇R₈N, R₉R₁₀R₁₁Si oder/und Halogen substituiert sind.

3. Verbindungen, nach Anspruch 1, worin R₃ Phenyl, o-, m- oder p-Terphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C₁—C₆-Alkyl, OR₆, R₇R₈N, R₉R₁₀R₁₁Si oder/und Halogen substituiert sind.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₄ Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, C₁—C₁₂-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O oder NR₅ unterbrochenes C₂—C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₂—C₆-Alkenyl, Benzyl oder Phenylethyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit OR₆, R₇R₈N, R₉R₁₀R₁₁Si oder/und Halogen substituiert sind.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁—C₂₀-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, bedeuten.

6. Verbindungen nach Anspruch 5, worin R₄ C₁—C₂₀-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, bedeutet.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1—6, worin R₁ und R₂ gleich sind.

8. Verbindungen nach Anspruch 7, worin R₁, R₂ und R₃ gleich sind.

9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1—8, worin G ein Alkalimetall, ein quarternärer Ammoniumrest, ein Farbstoff-Kation, ein Übergangsmetallkomplex-Kation, ein Sulfonium-, Sulfoxonium-, Phosphonium- oder Iodoniumsalz oder ein UV-Absorber, welcher eine kationische Gruppe enthält, oder ein Rest MgX oder CaX, worin X für C₁—C₈-Alkoxy oder Halogen steht, ist.

10. Verbindungen der Formel I oder I' nach Anspruch 1, worin

R₁ und R₂ C₁—C₄-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist oder Phenyl, welches 1- bis 5-fach mit C₁—C₄-Alkyl, OR₆ und/oder Halogen substituiert ist, bedeuten;

R_{2a} für Phenyle steht;

R₃ C₁—C₄-Alkyl, welches mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiert ist, unsubstituiertes Phenyl oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₄-Alkyl, OR₆, R₇R₈N und/oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;

R₄ unsubstituiertes oder mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiertes C₁—C₄-Alkyl oder unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;

m 2 oder 3 ist;

E R₈R_{8a}R₇N bedeutet;

R₆ C₁—C₄-Alkyl ist;

R₇, R₈ und R_{8a} unabhängig voneinander C₁—C₄-Alkyl oder Benzyl bedeuten;

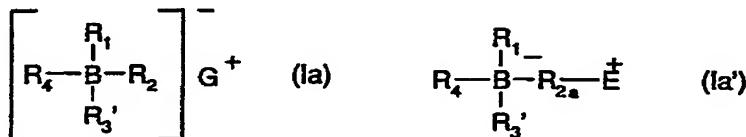
R₉, R₁₀ und R₁₁ C₁—C₄-Alkyl darstellen und

G für Tetra(C₁—C₄-alkyl)ammonium oder Benzyl-tri(C₁—C₄alkyl)ammonium steht.

11. Zusammensetzung enthalten

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(b) mindestens eine Verbindung der Formel Ia oder Ia'



worin

R₁, R₂, R_{2a}, R₄, E und G wie in Anspruch 1 definiert sind und

R₃, für mit R₉R₁₀R₁₁Si substituiertes C₁—C₂₀-Alkyl, C₁—C₄-Alkyl, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Heteroatom, steht, wobei der Rest Phenyl oder die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffreste unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C₁—C₂₀-Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C₂—C₂₀-Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₅R₁P(O)_q oder/ und CN substituiert sind.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11 enthaltend zusätzlich zu den Komponenten a) und b) mind stens einen Coinitiator (c).

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, worin der Coinitiator (c) ein neutraler, kationischer oder anioni-

scher Farbstoff ist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, worin der Farbstoff ein Cyaninderivat ist.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 12, worin der Coinitiator (c) ein UV-Absorber ist.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, worin der UV-Absorber ein Thioxanthonderivat, ein Coumarin, Benzophenon, ein Benzophenonderivat oder ein Hexaarylbisimidazolderivat ist.

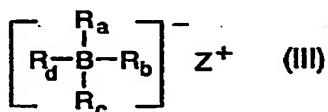
5 17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11–16, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben dem Photoinitiator (b) noch mindestens einen weiteren Photoinitiator (d) und/oder andere Additive oder Coinitiatoren enthält.

10 18. Zusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens einen neutralen, anionischen oder kationischen Farbstoff oder ein Thioxanthon und eine Oniumverbindung.

15 19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, enthaltend zusätzlich einen radikalischen Photoinitiator, insbesondere eine α -Aminoketonverbindung.

20 20. Zusammensetzung nach Anspruch 17, enthaltend als Photoinitiator (d) ein Titanocen, ein Ferrocen, ein Benzophenon, einen Benzoinalkylether, ein Benzilketal, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon, ein α -Hydroxycycloalkyl-phenylketon, ein Xanthon, ein Thioxanthon, ein Anthrachinon oder ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid oder Mischungen davon als zusätzlichen Photoinitiator.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens eine Verbindung der Formel III



25 worin R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander für C_1-C_{12} -Alkyl, Trimethylsilylmethyl, Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, C_1-C_6 -Alkylphenyl, Allyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, C_2-C_8 -Alkinyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl oder gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Reste stehen, wobei die Reste Phenyl, anderer aromatischer Kohlenwasserstoff, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl, gesättigter oder ungesättigter heterocyclische Rest unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_{20} -Alkyl, mit einem oder mehreren Resten O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochenem C_2-C_{20} -Alkyl, OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, Halogen, R₉R₁₀P(O)_q oder/und CN substituiert sind,

35 p 0, 1 oder 2 bedeutet;

q 0 oder 1 ist;

R₅ Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

40 R₆ C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeutet, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

45 R₇ und R₈ unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, R₆OC(O), CN oder/und Halogen substituiert sind, oder

45 R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom, an welch es sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, welcher zusätzlich O- oder S-Atome enthalten kann;

50 R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind;

55 R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Phenyl unsubstituiert oder 1- bis 5-fach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder/und Halogen substituiert sind, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem B-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden; und

55 Z für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann, insbesondere Alkalimetalle, Ammonium oder Tetraalkylammonium.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend mindestens ein Borat der Formel Ia oder Ia' und mindestens einen Farbstoff, der während oder nach der Bestrahlung seine Farbe verändert oder verliert, wobei dieser Farbstoff auch als Kation Bestandteil der Verbindung der Formel Ia oder Ia' sein kann.

60 23. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11–22, enthaltend 0,05 bis 15, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, der Komponente (b) oder der Komponenten (b) und (d), bezogen auf die Zusammensetzung.

24. Verwendung von in Anspruch 1 definierten Verbindungen als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

65 25. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I oder I' in Kombination mit mindestens einem Coinitiator eingesetzt werden.

26. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 oder 25 in Kombination mit einem anderen Photoinitiator und/oder anderen Additiven.

27. Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Ver-

bindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, daß zu den oben genannten Verbindungen mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin G für einen Farbstoffrest steht, oder mindestens eine Verbindung der Formel I oder I' nach Anspruch 1 in Kombination mit einem Elektronenakzeptor, zugegeben wird und mit Licht aus dem Infrarotbereich über den UV-Bereich bis zur Wellenlänge von 200 nm bestrahlt wird.

5

28. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11–23 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, optischen Schaltern und Lichtwellenleitern, Farbprüfsystemen, zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von Verbundmassen, zur photographischen Reproduktion, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

10

29. Verfahren nach Anspruch 27 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, optischen Schaltern und Lichtwellenleitern, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, zur photographischen Reproduktion, für Farbprüfsysteme, zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von Verbundmassen, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, sowie zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

15

30. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11–23 beschichtet ist.

20

31. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein beschichtetes Substrat nach Anspruch 30 bildmäßig belichtet wird und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösemittel entfernt werden.

25

32. Verfahren zur Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein beschichtetes Substrat nach Anspruch 30 mittels eines beweglichen Laserstrahls (ohne Maske) belichtet wird und die unbelichteten Anteile anschließend mit einem Lösungsmittel entfernt werden.

30

33. Verwendung der Verbindungen der Formel I oder I', oder der Formel Ia oder Ia' als Initiator für die thermische Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.

34. Verfahren zur thermischen Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I oder I', oder der Formel Ia oder Ia' zugesetzt wird.

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)